

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Produção de nanopátículas de  $Y_2O_3$  puro e dopado  
com Neodímio utilizando água de rio**

Por

**IURE DA SILVA CARVALHO**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
Cidade Universitária "Prof. José Aloísio de Campos"  
São Cristóvão - SE – Brasil

# **Produção de nanopátículas de $\text{Y}_2\text{O}_3$ puro e dopado com Neodímio utilizando água de rio**

**IURE DA SILVA CARVALHO**

Dissertação apresentada ao  
Departamento de Física da  
Universidade Federal de Sergipe, para  
a obtenção do título de Mestre em  
Física.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Zélia Soares  
Macedo

Fevereiro/2017

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**Núcleo de Pós-Graduação em Física**

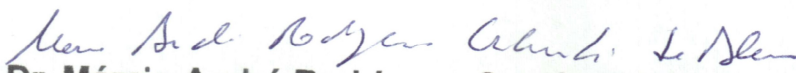
**“Produção de nanopartículas de  $Y_2O_3$  puro e dopado com Neodímio  
utilizando água de rio”**

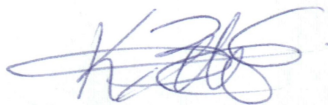
**por**

**Iure da Silva Carvalho**

**Dissertação de mestrado APROVADA em sessão pública no dia vinte e  
dois de fevereiro do ano dois mil e dezessete perante a banca  
examinadora constituída pelos seguintes professores:**

  
**Profa. Dra. Zélia Soares Macedo**  
**(DFI-UFS)**

  
**Prof. Dr. Márcio André Rodrigues Cavalcanti de Alencar**  
**(DFI-UFS)**

  
**Profa. Dra. Katlin Ivon Barrios Eguiluz**  
**(ITP - UNIT)**

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu pai Raimundo  
Trindade Carvalho (*in memoriam*)

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus por me conceder saúde, por me abençoar todos os dias, me capacitar e dar forças necessárias para realizar este trabalho em meio às diversas dificuldades enfrentadas durante esta caminhada.

Agradeço a toda minha família, por todo amor, carinho e confiança prestados a mim. A minha mãe Isabel, por todas as orações, conselhos, palavras de conforto e incentivo que foram essenciais nessa trajetória. Ao meu pai Raimundo (*in memoriam*) por ser minha inspiração, meu exemplo de humildade, simplicidade, por ter me dado a educação necessária para que me torna-se a pessoa que sou hoje. Aos meus irmãos, Iran, Iara, Igo e Iugo, por todo apoio e pela a união que mantemos entre nós. A minha namorada Renata Thais, por todo apoio, amor e carinho, que apesar da distância, esteve junto comigo, na alegria e na tristeza, me ajudando a superar todas as dificuldades. Obrigado família.

Agradeço a minha orientadora prof. Dra. Zélia Soares Macedo, pela orientação, pela oportunidade de realizar esse trabalho, pelo apoio prestado no momento mais difícil, por me disponibilizar todos os meios e a estrutura necessária para a realização deste trabalho.

Quero agradecer também a Maria Andrade Gomes pela sua generosidade em me ensinar os segredos de laboratório, por compartilhar comigo seus conhecimentos, pelas dicas, pelos conselhos, “broncas” e por toda a paciência que teve comigo durante esse período que trabalhamos juntos. Muito Obrigado.

Agradeço ao professor Mário Ernesto, por me conceder através do CMNano a bolsa de apoio técnico, que foi fundamental para minha permanência no mestrado. Agradeço também ao professor Nelson, que foi bastante sensível ao momento mais difícil que passei aqui, pelo apoio e solidariedade prestados a mim naquele momento.

Agradeço aos meus amigos contrerrâneos que estiveram presentes desde o início desta caminhada. Ao Ronilson, por nos ajudar na adaptação a cidade, por estar disponível sempre que precisávamos e pelos conselhos a respeito dos desafios da vida acadêmica. Ao professor e agora também colega de profissão, Ediomar, por ter nos acompanhado aqui nessa luta, por todo o apoio e experiência

repassada em nossa convivência. Aos meus amigos Nevyton e Givanilson, que iniciaram junto comigo esta caminhada, pela amizade que vem desde a graduação, por todos os momentos compartilhados nesta convivência, momentos de descontração, pelo apoio nos momentos de frustração e tristeza, pelos vários momentos de alegria que também nos marcaram nessa trajetória. Muito obrigado meus amigos.

Agradeço aos amigos que fiz no DFI, com quem tive a oportunidade de conviver durante esse período. Aos amigos de turma, que permaneceram até o fim, Gilberto, Sabrina, Bruno e Marcos, pela a união que tivemos durante as disciplinas, que foi fundamental para conseguirmos supera-las. Agradeço aos colegas de turma que estão conquistando seus objetivos em outras instituições: Janaina, Deygivan, Francisco e Laurindo. Aos amigos de disciplina e do futebol, Ariosvaldo, Patresio, pelos conhecimentos compartilhados e os momentos de descontração nos fins de semana no DFI. Agradeço também outros colegas de sala e disciplina, Janaelson, pernambucano gente boa, Rafael, que me ajudou bastante nas disciplinas, Tharcio, Milene, Ethe, Raiane e a todos que participaram dessa trajetória no departamento.

Agradeço aos companheiros de Laboratório: Damon (baiano “osado”), e Camila, que me ajudaram bastante na realização deste trabalho, pelos conhecimentos compartilhados e experiências vividas durante o período que trabalhamos juntos no LPCM.

Agradeço a professora Eliana Midori e sua aluna de mestrado, Paula, pela disponibilidade e auxílio na realização das medidas de FTIR no Laboratório de Química Multiusuários. Agradeço ao Antônio Carlos pela disponibilidade e parceria na realização das medidas de fotoluminescência no laboratório de optica do Nupeg.

Agradeço ao CNPq, CAPES, FINEP e FAPITEC pelo apoio ao desenvolvimento da pesquisa. Agradeço ao CMNano, LPCM, MULTLAB e DCEM pela infraestrutura de pesquisa.

## RESUMO

Nos últimos anos, o uso de rotas de síntese com baixo impacto ambiental vem despontando como um diferencial e sendo largamente proposta pela comunidade científica para a produção de vários materiais. Neste cenário, processos sol-gel modificados tem ganhado evidência por utilizar agentes alternativos em substituição aos alcóxidos metálicos empregados no método convencional. A rota de síntese proposta neste trabalho é uma das vertentes do sol-gel modificado, pois explora a capacidade de complexação da matéria orgânica natural (MON) contida em água de rio para a produção de nanomateriais. O presente trabalho aborda o desenvolvimento dessa nova rota de síntese ecologicamente amigável para a produção de nanopartículas de óxido de ítrio puro e dopado com neodímio. O  $Y_2O_3$  (ou ítria) apresenta algumas propriedades físicas e químicas particularmente interessantes para inúmeras aplicações tecnológicas como *band gap* largo, baixa energia de fônons, alta estabilidade térmica, e ainda é considerada uma excelente matriz hospedeira para íons terras-raras. Temperatura de calcinação, a concentração e pH da solução inicial foram os parâmetros investigados inicialmente. Através das medidas de DRX constatou-se que a fase cristalina única foi obtida na temperatura de 450 °C para todas as amostras puras, sem influências significativas do pH e da concentração. As amostras dopadas com  $Nd^{3+}$  foram calcinadas em 450, 700 e 1000 °C. Foram obtidas amostras com tamanhos de cristalito estimados entre 10 e 25 nm. Os padrões de difração destas amostras não apresentaram fases secundárias relacionadas ao dopante, confirmando que este foi adequadamente incorporado na matriz. Os espectros de emissão fluorescente revelaram maior intensidade nas concentrações de 0,5 e 1 mol% de  $Nd^{3+}$ . Por outro lado, as amostras com concentrações de 2 e 3 mol% de  $Nd^{3+}$  apresentaram baixa intensidade luminescente devido aos processos de relaxação cruzada e migração de excitação. Influência do tamanho de cristalito na intensidade luminescente também foi observada. As amostras com menores tamanhos, calcinadas a 450 °C, apresentaram baixa intensidade nas emissões devido à alta concentração de radicais OH adsorvidos, que representam um canal de supressão fluorescente em nanopartículas. Através do tratamento térmico realizado posteriormente a baixas temperaturas, os efeitos de supressão causados pelas hidroxilas foi reduzido,

possibilitando a obtenção de nanopartículas de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$  com maior eficiência luminescente e tamanhos reduzidos de partículas.

Palavras-chave: nanopartículas, água de rio, óxido de ítrio



## ABSTRACT

In recent years, the use of synthesis routes with low environmental impact has emerged as a differential and is widely proposed by the scientific community for the production of various materials. In this scenario, modified sol-gel processes have gained evidence for using alternative agents in place of the metal alkoxides employed in the conventional method. The route of synthesis proposed in this work is one of the slopes of the modified sol-gel, as it explores the complexing capacity of the natural organic matter (NOM) contained in river water for the production of nanomaterials. The present work deals with the development of this new route of ecologically friendly synthesis for the production of neodymium doped pure yttrium oxide nanoparticles.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (or yttria) has some particularly interesting physical and chemical properties for numerous technological applications such as wide band gap, low phonon energy, high thermal stability, and is still considered an excellent host matrix for rare earth ions. Calcination temperature, concentration and pH of the initial solution were the parameters investigated initially. Through the XRD measurements it was found that the single crystalline phase was obtained at the temperature of 450 °C for all pure samples, without significant influences of pH and concentration. Samples doped with  $\text{Nd}_{3+}$  were calcined at 450, 700 and 1000 °C. Samples with estimated crystallite sizes between 10 and 25 nm were obtained. The diffraction patterns of these samples did not show secondary phases related to the dopant, confirming that it was suitably incorporated in the matrix. The fluorescence emission spectra showed higher intensity at concentrations of 0.5 and 1 mol% of  $\text{Nd}_{3+}$ . On the other hand, the samples with concentrations of 2 and 3 mol% of  $\text{Nd}_{3+}$  presented low luminescent intensity due to the processes of cross relaxation and excitation migration. Influence of crystallite size on luminescent intensity was also observed. The samples with smaller sizes, calcined at 450 °C, presented low emission intensity due to the high concentration of adsorbed OH radicals, representing a channel of fluorescent suppression in nanoparticles. Through the heat treatment carried out at low temperatures, the suppression effects caused by the hydroxyls were reduced, allowing the obtainment of nanoparticles of  $\text{Y}_2\text{O}_3: \text{Nd}_{3+}$  with higher luminescent efficiency and reduced particle sizes.

Keywords: nanoparticles, river water, yttrium oxide

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Ilustração esquemática do desdobramento dos estados $^{2S+1}L_J$ do íon $Nd^{3+}$ .....	28
Figura 2.2: Ilustração da estrutura cristalina do $Y_2O_3$ .....	29
Figura 2.3: Ilustração da difração de raios X em um sistema cristalino.....	33
Figura 2.4: Ilustração da difração de raios X em um cristal na dedução da equação de Scherrer.....	34
Figura 2.5: Curvas de difração em cristal: (a) caso real, (b) caso hipotético.....	35
Figura 2.6: Tipos de vibrações moleculares.....	38
Figura 2.7: Esquema ilustrativo das bandas de energia de um sólido sendo o nível de Fermi ( $E_f$ ), o band gap ( $E_g$ ) e a banda proibida (BP).....	40
Figura 2.8: Esquema ilustrativo do processo de fotoluminescência.....	41
Figura 3.1: Representação esquemática da produção das amostras de óxido de ítrio puro e dopado com $Nd^{3+}$ .....	46
Figura 4.1(a): Curvas de DTA e TG do xerogel preparado na concentração de 0,05g/mL.....	53
Figura 4.1(b): Curvas de DTA e TG do xerogel preparado na concentração de 0,8g/mL.....	54
Figura 4.2: Diagramas de DTA e TG do xerogel preparado na concentração de 0,1g/mL com valor de pH = 2.....	55
Figura 4.3: Diagramas de DTA e TG do xerogel preparado na concentração de 0,1 g/mL com valor de pH = 7.....	55
Figura 4.4: Diagramas de DTA e TG do xerogel preparado na concentração de 0,1g/mL com valor de pH = 9.....	56
Figura 4.5: Comparativo entre as curvas TG de todas as amostras.....	57

Figura 4.6: Padrões de difração de amostras produzidas com concentração inicial de 0,8g/mL e calcinados a 300, 400, 450 e 600 °C por 5 horas.....	59
Figura 4.7: Padrões de difração dos pós de $Y_2O_3$ puros produzidos em diferentes concentrações da solução inicial e calcinados a 450 °C por 5 horas.....	60
Figura 4.8: Análise comparativa dos padrões de difração dos pós de $Y_2O_3$ puros produzidos em diferentes concentrações da solução inicial e calcinados a 450 °C por 5 horas.....	61
Figura 4.9: Padrões de difração dos pós de $Y_2O_3$ puros produzidos com pH = 2.0 e calcinados a 380 e 450 °C por 5 horas.....	61
Figura 4.10: Padrões de difração dos pós de $Y_2O_3$ puros produzidos com pH = 7.0 e calcinados a 400 e 450 °C por 5 horas.....	62
Figura 4.11: Padrões de difração dos pós de $Y_2O_3$ puros produzidos com pH = 9.0 e calcinados a 400 e 450 °C por 5 horas.....	63
Figura 4.12: Padrões de difração dos pós de $Y_2O_3$ puros produzidos com diferentes valores de pH e calcinados a 450 °C por 5 horas.....	64
Figura 4.13: Padrões de difração dos pós de $Y_2O_3:Nd^{3+}$ produzidos com 0,5% de Neodímio e calcinados a 450, 700 e 1000 °C por 5 horas.....	65
Figura 4.14: Padrões de difração dos pós de $Y_2O_3:Nd^{3+}$ produzidos com 1% de Neodímio e calcinados a 450, 700 e 1000 °C por 5 horas.....	66
Figura 4.15: Padrões de difração dos pós de $Y_2O_3:Nd^{3+}$ produzidos com 2% de Neodímio e calcinados a 450, 700 e 1000 °C por 5 horas.....	66
Figura 4.16: Padrões de difração dos pós de $Y_2O_3:Nd^{3+}$ produzidos com 2% de Neodímio e calcinados a 450, 700 e 1000 °C por 5 horas.....	67
Figura 4.17: Espectros de FTIR das amostras de $Y_2O_3:Nd^{3+}$ calcinadas em 450 (a), 700 (b) e 1000 °C (c) por 5 horas.....	69
Figura 4.18: Micrografias da amostra de $Y_2O_3:Nd^{3+}$ produzido com 3% de Neodímio e calcinada a 1000 °C por 5 horas.....	71

Figura 4.19: Micrografias da amostra de $Y_2O_3:Nd^{3+}$ produzido com 3% de Neodímio e calcinada a 450 °C por 5 horas.....	72
Figura 4.20: Espectros de emissão fluorescentes das amostras de $Y_2O_3$ dopadas com 1% $Nd^{3+}$ calcinadas em 450, 700 e 1000 °C.....	73
Figura 4.21: Intensidade das emissões fluorescente em função da temperatura e concentração dopante para as amostras de $Y_2O_3:Nd^{3+}$ .....	74
Figura 4.22: Gráfico comparativo entre os espectros de emissão fluorescentes da amostra de $Y_2O_3$ dopada com 1% de $Nd^{3+}$ e menor tamanho de cristalito tratada na estufa (curva vermelha) e sem o tratamento (curva preta).....	77
Figura 4.23: Gráfico comparativo entre os espectros de FTIR da amostra de $Y_2O_3$ dopada com 1% de $Nd^{3+}$ e menor tamanho de cristalito tratada na estufa (curva vermelha) e sem o tratamento (curva preta).....	78

## LISTA DE ABREVIATURAS

LED	Light Emitting Diode
MON	Matéria Orgânica Natural
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
FEG	Field Emission Scanning Electron Microscope
TG	Termogravimetria
DTA	Análise Térmica Diferencial
SH	Substâncias Húmicas
SHA	Substâncias Húmicas Aquáticas
DRX	Difratometria de raios X
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....</b>	<b>15</b>
1.1	Introdução .....	15
1.2	Objetivos.....	17
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>18</b>
2.1	Nanomateriais .....	18
2.2	Síntese de Nanomateriais .....	20
2.2.1	Sol-Gel Convencional .....	21
2.2.2	Rotas sol-gel modificadas .....	23
2.2.3	Rota sol-gel utilizando matéria orgânica natural (MON) .....	24
2.3	Elementos terras raras.....	26
2.3.1	Neodímio.....	27
2.4	O óxido de Ítrio .....	29
2.5	Análise térmica diferencial (DTA) e Termogravimetria (TG) .....	31
2.6	Difratometria de raios X .....	32
2.7	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG).....	36
2.8	Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	37
2.9	Fotoluminescência.....	39
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E METODOS.....</b>	<b>43</b>
3.1	Coleta e caracterização química da água de rio.....	43
3.2	Produção das amostras de $Y_2O_3$ puras e dopadas com neodímio.....	43
3.3	Técnicas de caracterização.....	47
3.3.1	Técnicas de análise térmicas .....	47
3.3.2	Difratometria de raios X.....	47
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG)..	48
3.3.4	Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	48
3.3.5	Fotoluminescencia.....	48
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>50</b>
4.1	Caracterização química da água de rio.....	50
4.2	Análise Térmica do processo de produção do $Y_2O_3$ (não dopado) .....	52
4.3	Difratometria de Raios X em função da concentração da solução inicial e da temperatura de síntese.....	59
4.4	Difratometria de Raios X em função do pH inicial .....	62
4.5	Difratometria de Raios X das amostras dopadas com diferentes concentrações de $Nd^{3+}$ .....	65

4.6 Análise da composição química das amostras de $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$ por espectroscopia de infravermelho .....	69
4.7 Dependência da microestrutura com a temperatura de calcinação .....	71
4.8 Caracterização Óptica.....	73
4.8.1 Fotoluminescência.....	73
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>81</b>
<b>6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>83</b>

# 1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

## 1.1 Introdução

A segunda metade do século XX ficou marcada pela era da nanotecnologia. A investigação e manipulação da matéria a níveis atômicos e moleculares proporcionou o desenvolvimento de novos materiais com características incomuns que somente são observadas em dimensões nanométricas (FERREIRA; CORDEIRO; CEMLYN-JONES, 2013). As propriedades diferenciadas dos materiais em nanoescala podem ser resultado de efeitos de superfície, uma vez que os nanomateriais possuem uma elevada relação superfície/volume, assim como do confinamento quântico das partículas para o caso de nanomateriais de semicondutores (JACOBSON et al., 2012).

Nesta perspectiva, nanopartículas de óxidos metálicos vem despertando bastante atenção por apresentar boa estabilidade química, capacidade de adsorção e elevada área superficial, sendo altamente atrativos para aplicações em catálise, sensoriamento, optoeletrônica e conversão de energia (ACIKGOZ et al., 2014; AHMADI et al., 2016). Nanopartículas de ZnO, TiO<sub>2</sub> e SnO<sub>2</sub>, por exemplo, apresentam excelentes propriedades catalíticas, fotoelétricas e sensoriais, sendo constantemente empregados em fotocatalise, conversores de energia, sensores moleculares e de gás, dispositivos eletrônicos, dentre outras aplicações (CHEN et al., 2012; NEGIN; ALI; XIE, 2016; NOEL et al., 2014). Nanopartículas de óxidos metálicos também apresentam excelentes propriedades ópticas, o que tem levado vários pesquisadores a explorarem o potencial destas propriedades. Como exemplo, vem sendo relatado investigações a respeito da luminescência de nanopartículas de ZnO (GOMES et al., 2013) e também, nanopartículas de SnO<sub>2</sub> (BHATTACHARJEE et al., 2015) com diferentes tamanhos.

As propriedades estruturais, como morfologia e tamanho de partícula, bem como propriedades optoeletrônicas registradas em nanomateriais têm uma estreita relação com as condições de preparação destes sistemas. Métodos apropriados de preparação devem ser utilizados de acordo com as exigências para diferentes aplicações (EGUILUZ et al., 2016; WANG; XU; YUAN, 2010). Diversas metodologias de síntese de nanomateriais são descritas na literatura tais como síntese de estado sólido, sol-gel, síntese hidrotermal, co-precipitação, reação de combustão, dentre



outras. No entanto, embora o avanço da nanotecnologia tenha trazido grandes inovações em diversos seguimentos da ciência em geral, isto também tem sido motivo de alerta quanto a eventuais danos causados ao meio ambiente decorrente dos modos de produção de nanomateriais. Os métodos químicos convencionais de síntese de nanopartículas, por exemplo, empregam grandes quantidades de solventes orgânicos, produtos químicos tóxicos e agentes estabilizadores não biodegradáveis (GROISS et al., 2017). Diante disso, processos ambientalmente amigáveis, sustentáveis e verdes têm cativado os pesquisadores e vem sendo largamente propostos nos últimos anos, com destaque para aqueles que utilizam agentes naturais (REZENDE, et al., 2012; SILVA et al., 2009; GOMES et al., 2011; CUNHA et al., 2014). Recentemente, CUNHA et al., (2014) propuseram uma nova metodologia de síntese da nanopartículas empregando a matéria orgânica natural (MON) presente na água de rio. A MON consiste de uma mistura complexa de compostos orgânicos naturais provenientes da decomposição de plantas e animais, apresentando alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio na forma de carboxilas, carbonilas e hidroxilas fenólicas o que conferem à MON uma elevada capacidade complexante (CUNHA; ROMAO; MACEDO, 2014).

O presente trabalho faz uso desta nova metodologia de síntese de nanomateriais ecologicamente amigável e de baixo custo econômico para a produção de nanopartículas de  $Y_2O_3$  puro e dopado com neodímio. O óxido de ítrio, ou ítria, é um material que dispõe de varias propriedades físicas e químicas (LOJPUR et al., 2014), como elevado ponto de fusão ( $\sim 2430^\circ C$ ) (HOU et al., 2011), *band gap* largo ( $\sim 5,8$  eV), ampla faixa de transparência óptica ( $0,8 - 0,2 \mu m$ ), alto índice de refração ( $< 1,9$ ) (NIGAM et al., 2016), entre outras. Nos últimos anos, a estrutura da ítria tem atraído diversos estudos sendo vista como um importante material para aplicações como LEDs (diodo emissores de luz), em sistemas de iluminação comercial, cerâmicas transparentes e também sensores fluorescentes. Adicionalmente, o  $Y_2O_3$  é uma excelente matriz hospedeira para íons terra rara devido as suas propriedades únicas tais como baixa energia de fônons e similaridade química com os lantanídeos (KUMAR et al., 2016; ZHANG; GUI; ZENG, 2017).

## **1.2 Objetivos**

O presente trabalho teve como objetivo a produção e caracterização de nanopartículas de óxido de ítrio puro e dopado com neodímio por meio de uma rota de síntese alternativa que utiliza a matéria orgânica natural (MON) presente na água de rio. A ação complexante da MON foi investigada através da variação de parâmetros de síntese como concentração da solução, pH da solução e temperatura de calcinação. A influência da concentração do dopante e do tamanho das nanopartículas nas propriedades ópticas dos materiais também foram investigadas neste estudo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Nanomateriais

O físico Richard Feynman, ao ministrar sua palestra intitulada “Há muito espaço lá embaixo” em 1959, tornou-se o precursor de um dos ramos da ciência que vem revolucionando o mundo até os dias atuais, o qual é denominado de nanociência. Naquela ocasião, diante de toda a comunidade científica, Feynman projetou sua ideia a respeito da manipulação controlada da matéria em escala atômica, vislumbrando os consequentes avanços científicos que esta descoberta provocaria para as futuras gerações (AHMADI et al., 2016; SHARE et al., 2016).

A nanociência corresponde a uma grande área do conhecimento cujo principal foco é o estudo e desenvolvimento de materiais com dimensões extremamente reduzidas, conhecidos como nanomateriais, sempre ligados ao avanço tecnológico no que se refere à manipulação de átomos e moléculas (BAFROOEI; EBADZADEH; MAJIDIAN, 2014; SEBASTIAN; GIMENEZ, 2016). Nanomateriais podem ser entendidos como materiais onde uma ou mais de suas dimensões físicas de suas estruturas básicas constituintes encontram-se no intervalo entre 1 a 100 nm. Dessa forma, enquadram-se nesta categoria de materiais nanométricos os clusters de átomos, nanofibras, filmes finos, nanoburacos, nanotubos, e nanopartículas amorfas ou cristalinas (JACOBSON et al., 2012; SCHULZ, 2013).

A grande particularidade destes materiais deve-se ao fato de que, por estarem compreendidos nesta escala, apresentam maior potencial e diversidade em suas propriedades físicas e químicas como, por exemplo, redução do ponto de fusão e variação da constante dielétrica, em comparação àqueles produzidos em dimensões maiores. A alteração nestas propriedades pode estar associada a vários fatores, sendo a alta razão superfície/volume e o confinamento quântico os contribuintes essenciais para o surgimento de tais características. O aumento da área superficial em relação ao volume do material traz consigo um aumento da quantidade de moléculas/átomos contidos em sua superfície. Por essa razão, nanomateriais dispõem de propriedades superficiais únicas, as quais modificam sua reatividade e, conseqüentemente, podem alterar propriedades físicas e químicas (LI;

ZHANG, 2009; LOURO; BORGES; SILVA, 2012; ZARBIN, 2007). O estudo detalhado destas propriedades abre novas possibilidades para o desenvolvimento de sistemas cada vez mais avançados com comportamento físico diferenciado, tornando-os propícios para aplicações tecnológicas.

Esse novo comportamento, apresentado por materiais submetidos à escala nanométrica vem sendo descrito por diversos pesquisadores, os quais têm identificado características como, por exemplo: a influência da redução no tamanho de partícula no aumento da dureza de materiais, comportamento superparamagnético, entre outros (ANANDAN; RAJENDRAN, 2011; LIU; YUAN; WEI, 2013). De acordo com JAYARAMAIAH et al. (2012), as propriedades físicas e químicas variam drasticamente com o tamanho de partícula, o que claramente representa um campo fértil para a investigação de materiais, e em consequência disso, a produção de materiais em escala nano abre novas oportunidades na criação de produtos com propriedades melhoradas para aplicações na indústria eletrônica, eletroótica, medicina, biomedicina, dentre outras. Diversos trabalhos relatam o uso de diferentes versões de nanomateriais, como por exemplo, *quantum dots* aplicados em células solares, capacitores (BAK; KIM; LEE, 2016) sensores eletroquímicos e como diodo emissor de luz (SHEN; LIU, 2016); nanopartículas magnéticas empregadas em sistemas de armazenamento de dados (MANIKANTAN et al., 2016).

Ainda no contexto das propriedades e aplicações, um dos aspectos de grande relevância destes materiais e que tem despertado atenção são suas propriedades ópticas. Em virtude disso o desenvolvimento e aplicação de nanomateriais luminescentes crescem gradativamente nos últimos anos. Esta categoria de nanomateriais é amplamente utilizada nas áreas de farmacologia e nanomedicina, bem como no campo de nanodiagnóstico. Nanomateriais luminescentes são extremamente atrativos como sensores biológicos, sinalizadores moleculares e biomarcadores. Nanopartículas metálicas, especificamente de metais nobres como ouro e prata, vêm sendo utilizadas para as aplicações descritas acima, por apresentarem excelentes propriedades ópticas (CHEN et al., 2013; WANG; CHEN, 2016; ZHENG et al., 2012), as quais estão ligadas ao fenômeno da ressonância de plasmons de superfície. Este fenômeno produz efeitos na coloração destes materiais tornando-os adequados para aplicações como sensores ópticos em

sistemas de detecção de agentes químicos utilizados em nanodiagnóstico (SANTOS et al., 2014; SCHOLL; KOH; DIONNE, 2012; TILLEY, 2011).

## 2.2 Síntese de Nanomateriais

A etapa de síntese constitui um dos pontos fundamentais para surgimento das principais características e propriedades dos nanomateriais, tendo em vista que estas podem ser fortemente influenciadas pela metodologia aplicada na produção destes sistemas. Em decorrência disso, variáveis técnicas vêm sendo desenvolvidas para a preparação e processamento de materiais em nanoescala, as quais podem ser divididas em dois grupos distintos: métodos *Top-down* (de cima para baixo) e *Bottom-up* (de baixo para cima).

Os métodos de produção *Top-down* baseiam-se na fabricação de sistemas nanométricos a partir de estruturas com dimensões maiores. Nesta técnica as partículas em nanoescala são obtidas por meio de rupturas, moagem e ablação do material “bulk”, assim como processos químicos como corrosão. A desvantagem desta metodologia está nos defeitos superficiais causados por tais processos, bem como a baixa homogeneidade das partículas produzidas e a facilidade de contaminação das mesmas (MITIN, et al., 2011; CONTRERAS; RODRIGUEZ; TAHA-TIJERINA, 2016).

Por outro lado, a tecnologia *Bottom-up* baseia-se na construção dos nanomateriais, átomo a átomo, ou molécula a molécula. Este método de preparação engloba diversas sínteses de materiais mais utilizadas nos últimos anos, pois permitem a obtenção de estruturas com elevado grau de homogeneidade na composição química e maior controle na morfologia e tamanho de partícula. (MITIN, et al., 2011; CONTRERAS; RODRIGUEZ; TAHA-TIJERINA, 2016)

Entre os métodos de síntese enquadrados na abordagem *Bottom-up* destacam-se o processo sol-gel, a síntese hidrotermal, os métodos de coprecipitação e precursores poliméricos (Pechini), reação de combustão dentre outros. Em particular o processo sol-gel tem sido amplamente utilizado e adaptado levando em conta, demandas ambientais e econômicas. No próximo tópico, serão

apresentadas as principais características do método sol-gel convencional, e suas modificações, em particular com a utilização de matéria orgânica natural utilizada no presente trabalho.

### 2.2.1 Sol-Gel Convencional

O processo sol-gel, de forma geral, está relacionado a uma determinada modalidade de síntese de materiais que esteja associada com a ocorrência da transição do sistema sol, para uma fase gel. A técnica sol-gel atualmente apresenta-se com uma das principais rotas de síntese empregadas na obtenção de materiais cerâmicos, filmes, materiais híbridos e compósitos.

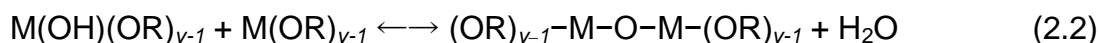
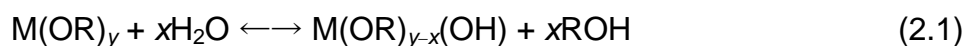
O termo sol refere-se a uma suspensão coloidal de partículas sólidas estáveis em um fluido, ao passo que o termo gel pode ser definido como o sistema constituído por uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou cadeias poliméricas (gel polimérico). Desse modo, existem duas vias distintas para o processamento sol-gel: i. agregação linear entre as partículas primárias formando o gel coloidal, ou ii. reações de polimerização em que se obtém o gel polimérico (HIRATSUKA, et al., 1995; RAHAMAN, 2003).

Os compostos precursores empregados no método sol-gel podem ser, tanto sais inorgânicos como também compostos da família dos metalorgânicos, na qual estão compreendidos os alcóxidos metálicos. A rota que faz uso destes alcóxidos metálicos como compostos de partida é a mais usual sendo conhecida como sol-gel convencional, e está baseada em reações de hidrólise e condensação. (HIRATSUKA, et al., 1995; RAHAMAN, 2003; ALFAYA; KUBOTA, 2002).

O processo sol-gel é seguido de etapas distintas até a obtenção da matéria final. O ponto inicial é a formação do sol seguido da gelificação, acompanhada por um aumento acentuado na viscosidade, sendo esse fenômeno denominado de transição sol-gel. Nesta etapa pode ocorrer retenção da fase líquida nos interstícios do gel. A etapa de secagem do gel resulta na eliminação dessa fase líquida produzindo um material seco, porém ainda amorfo denominado xerogel. As propriedades químicas e físicas do produto final sofrem influencia direta das reações

químicas que ocorrem durante a formação do sol, do gel e do xerogel (BRINKER & SCHERER, 1990; RAHAMAN, 2003).

Os alcóxidos metálicos geralmente possuem a fórmula  $M(OR)_x$  podendo ser considerados como derivados de qualquer grupo ROH. Neste caso, R é o ligante orgânico e OH um álcool, em que o próton do grupo hidroxila é substituído por um metal M ou ainda por um hidróxido metálico M(OH) (BRINKER & SCHERER, 1990; RAHAMAN, 2003). A hidrólise de alcóxidos metálicos ( $M(OR)_x$ ) envolve reações nucleofílicas, quando estes são postos em contato com a água, de acordo com a equação (2.1). Esta etapa envolve a adição de um grupo  $OH^-$ , carregado negativamente, ao centro metálico ( $M^+$ ) carregado positivamente. O radical de carga positiva é então transferido para o grupo alcóxido, seguido da remoção do grupo ROH. A etapa de condensação ocorre quando as moléculas de hidróxido ligam-se mutuamente, ao passo que as moléculas de água são liberadas e assim o gel é obtido, de acordo com a equação (2.2) (FERNANDÉZ-GARCIA; RODRIGUEZ, 2007).



A última etapa que compõe o método sol-gel é a densificação, a qual consiste no tratamento térmico do xerogel em altas temperaturas o que conduz à formação da fase estável do material produzido. Neste processo, ocorre a liberação da matéria orgânica contida no xerogel devido à combustão em altas temperaturas, o que provoca eventual perda de massa do material. Assim, dependendo das condições adotadas no tratamento térmico, o produto final pode resultar em um pó nanométrico (BRINKER & SCHERER, 1990; FERNANDÉZ-GARCIA; RODRIGUEZ, 2007).

Em comparação com rotas de síntese tradicionais, como reação de estado sólido, o processo sol-gel convencional mostra-se mais vantajoso, por demandar menor tempo e menor temperatura de síntese, resultando em materiais mais

homogêneos e com melhor controle do tamanho de partícula. No entanto, o alto custo dos reagentes empregados e utilização de agentes nocivos ao meio ambiente são apontados com principais limitações desta metodologia. Por esse motivo, a busca por novas modalidades de síntese tornou-se essencial para a otimização na produção de materiais e também a preservação do meio ambiente. Diante deste cenário, a utilização de rotas ecologicamente amigáveis surge como um grande diferencial (OWENS et al., 2016).

### 2.2.2 Rotas sol-gel modificadas

Em virtude da eminente necessidade de desenvolvimento de métodos de síntese que utilizem uma abordagem ambientalmente amigável diversos tipos de estruturas biológicas vêm sendo empregadas na síntese de materiais tendo como base a rota sol-gel (REZENDE, et., al, 2012; MONTES, et., al, 2013; CUNHA; ROMÃO; MACÊDO, 2016).

O processo sol-gel proteico, desenvolvida na Universidade Federal de Sergipe por Macêdo, enquadra-se no perfil das rotas sintéticas de materiais manométricos que são ecologicamente amigáveis, e trata-se de uma variação da técnica sol-gel, onde, neste caso específico a água de coco substituindo os alcóxidos metálicos utilizados no processo convencional. (MACÊDO E SASAKI, 1998). No sol-gel proteico, as proteínas contidas na água de coco interagem com os íons metálicos formando ligações químicas (REZENDE, et., al, 2012; MONTES, et., al, 2013). Por demonstrar simplicidade, baixo impacto ambiental e menor custo de produção, em relação às rotas de síntese tradicionais, o sol-gel proteico tem sido explorado por vários pesquisadores na síntese de nanomateriais. SILVA et al. (2009) produziram pós cerâmicos de  $\text{BaTiO}_3$  e  $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$  via sol-gel proteico, assim como GOMES et al., (2011), produziram nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e, também, de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  (2011). REZENDE et al., 2012 sintetizou, por meio do sol-gel proteico, pós cerâmicos de aluminato de bário estudando em seguida sua utilização como cintiladores.

Outros agentes naturais também vêm sendo utilizadas por vários pesquisadores na síntese de nanomateriais, abrindo outras vertentes do processo



sol-gel modificado. BEGUM et al. (2009), produziram nanopartículas de ouro e prata utilizando uma solução aquosa de chá preto. KLINKAEWNARONG et al. (2010) e também, SANGEETHA et al. (2011) sintetizaram, respectivamente, nanocristais de hidroxiapatita e nanopartículas de ZnO, utilizando uma solução extraída de folhas da planta *Aloe Vera*. Nessa mesma linha, SAMAT et al. (2013) também sintetizaram nanopartículas de ZnO, utilizando extrato da fruta *Citrus aurantifolia*. LIVTIN et al. (2013) utilizaram substâncias húmicas sintéticas para síntese de nanopartículas de ouro analisando o controle do tamanho e morfologia das partículas através da variação das condições experimentais.

Recentemente, CUNHA et al. (2014) produziram alfa-alumina utilizando substâncias húmicas aquáticas contidas em água de rio como agente complexante. Os parâmetros de síntese analisados neste estudo foram o pH da solução e a concentração do sol de partida, tempo de agitação e temperatura de calcinação. Dessa forma, essa nova metodologia assistida por água de rio também pode ser elencada entre as ecoamigáveis, pois utiliza a MON (Matéria Orgânica Natural) como agente complexante na dispersão dos sais precursores, dispensando o uso de alcóxidos metálicos convencionais.

### 2.2.3 Rota sol-gel utilizando matéria orgânica natural (MON)

A MON consiste em uma mistura complexa de compostos orgânicos provenientes da decomposição de animais e plantas, podendo estar presentes em reservatórios e ecossistemas naturais. A MON pode ser encontrada em abundância no solo, sedimentos e reservatórios de águas naturais, como lagos e rios. Cerca de 20% da composição da MON é constituída por compostos orgânicos com estrutura química definida, tais como: carboidratos, aminoácidos e hidrocarbonetos. Os 80% restantes correspondem a massas de matéria orgânica originada pelo desgaste físico de outros materiais, que englobam um grupo de estrutura química indefinida, tendo como principais características seu tempo de residência mais longo no ambiente, assim como relativa resistência a degradação. Esta matéria é denominada substância húmica (SH). (BUFFLE, 1990; ZIECHMANN et al., 2000; ROSA et al., 2007)

As substâncias húmicas são as principais constituintes da matéria orgânica natural (MON), fazendo-se presentes em diversos ambientes naturais. Elas podem ser resultantes de processos microbiológicos e, principalmente, da decomposição de resíduos de plantas e animais. As substâncias húmicas possuem natureza complexa e heterogênea, com elevado grau molecular. Sua estrutura polimérica do tipo polidispersa apresenta grande variabilidade, alto teor de grupos carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas, com uma grande variedade de sub-estruturas alifáticas e aromáticas (STEHLICKOVA et al., 2009; ROSA et al., 2007; WANGNER et al., 2016; ROCHA et al., 2001). Quando presentes em ambientes aquáticos as substâncias húmicas são conhecidas como substâncias húmicas aquáticas (SHA).

Diversos autores tem dado ênfase à investigação da propriedade das substâncias húmicas aquáticas de interação com íons metálicos gerando complexos estáveis. ROCHA et al., (2000) extraíram substâncias húmicas, em diferentes frações com variados tamanhos moleculares, de amostras de água do Rio Negro-AM para realizar a caracterização da distribuição de metais como níquel, chumbo, zinco, cobre e cádmio, obtendo resultados que revelam a ocorrência de rearranjos inter e/ou intramoleculares a medida em que as macromoléculas húmicas interagem com íons metálicos em ambientes aquáticos.

TAMAMURA et al. (2013) realizaram o estudo dos complexos formados a partir da interação entre substâncias húmicas e as espécies metálicas Na(I), Ag(I), Ca(II) e Eu(III). FUENTES et al. (2013) investigaram os tipos de grupos funcionais presentes na estrutura das substâncias húmicas que estão envolvidos no processo de complexação dos metais Fe(III) e Cu(II), e observaram que a complexação do Fe(III) envolve os grupos carboxílicos em domínio alifático. Por outro lado, para o Cu(II) este processo está relacionado a grupos fenóis em arranjo específico singular de domínio aromático. Esta propriedade das substâncias húmicas de interação com espécies metálicas no ambiente ocorre devido ao elevado teor de grupos funcionais contendo oxigênio (carboxílicos, hidroxilas fenólicas, etc.), que essas substâncias possuem. De acordo com ROSA et al. (2006) em virtude de suas propriedades físico-químicas polieletrólíticas, as substâncias húmicas exercem grande influência no comportamento de metais em ambientes aquáticos, nos quais íons metálicos e substâncias húmicas aquáticas apresentam variadas ligações e, por sua vez, os metais podem se distribuir em complexas trocas entre solução e fase sólida.

A complexação de espécies metálicas está diretamente ligada à estabilidade do complexo SHA-Metal, sendo que este aspecto é determinado por um conjunto de fatores como o número de átomos que formam a ligação com o metal, concentração/característica das SHA, a natureza e a concentração do íon metálico, pH, tempo de complexação, dentre outros (BEZERRA, et al., 2009; FUENTES et al., 2013; STERN et al., 2014). Em meio a este conjunto de propriedades apresentadas, a MON pode ser estabelecida como um agente complexante ideal para a síntese de nanomateriais dentro de uma metodologia baseado no processo sol-gel. Tal como no sol-gel convencional, em que a formação de um complexo organometálico é seguida por polimerização orgânica, é possível utilizar a capacidade de complexação de MON para ancorar os íons metálicos (CUNHA et al., 2014).

Com base neste contexto, o presente trabalho propõe a utilização desta nova metodologia de síntese baseada no processo sol-gel, fazendo uso da matéria orgânica natural presente na água de rio, para a produção de nanopartículas de óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ). Até o momento não há relatos na literatura sobre a síntese de nanopartículas de  $Y_2O_3$  através de uma rota sintética que utilize especificamente este novo mecanismo para a produção de nanomateriais.

### 2.3 Elementos terras raras

Os elementos terras raras correspondem a um grupo de 17 elementos químicos que incluem a série lantanídea, que se estende do Lantânio ( $Z = 57$ ) ao Lutécio ( $Z = 71$ ), englobando o Ítrio ( $Z = 39$ ) e Escândio ( $Z = 21$ ), devido semelhança de raio iônico. Apesar do termo “terra rara” estes elementos podem ser encontrados na crosta terrestre em concentrações maiores em comparação a outros elementos químicos. Como exemplos deste fato, o cério pode ser encontrado em concentrações similares a do níquel e do cobre, enquanto o túlio e o lutécio, que são considerados os terra raras menos abundantes, são mais abundantes do que o bismuto e a prata (COTTON, 2006; HUANG, 2010; ATWOOD, 2012).

Uma característica essencial dos elementos terras raras (com exceção do Sc, Y, La, Yb e Lu) é a de possuir uma camada 4f incompleta, podendo sua configuração eletrônica ser dada como base a configuração do xenônio sendo do

tipo  $[\text{Xe}] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$  ( $0 < n < 14$ ), o que evidencia o efeito de proteção ou blindagem dos orbitais  $4f$  do ambiente químico pelos orbitais  $5s$ ,  $5p$  e ainda  $5d$  e  $6s$ . Outra característica marcante dos íons terras raras que possuem a subcamada  $4f$  incompleta é a diminuição do raio iônico com o aumento do número atômico. Devido a essa peculiaridade, denominada contração lantanídica, à medida que o número atômico aumenta os elétrons não são adicionados às camadas mais externas da eletrosfera e, sim, na camada  $4f$  mais interna. De forma geral, os íons terras raras apresentam-se no seu estado oxidação trivalente, sendo este o mais estável termodinamicamente. Apesar disso, também é possível encontrar alguns destes elementos na valência  $2^+$ , como o Sm, Eu, Dy, Tm e Yb, ou ainda na forma  $4^+$ , como é os casos dos elementos Ce, Pr e Tb (MARTINS & ISOLANI, 2005; KANO, 2007).

A luminescência dos íons terras raras, de maneira geral, ocorre por meio de transições  $f - f$ . As transições do tipo  $f - f$  são proibidas por regras de seleção (regra de Laporte), e em consequência disso essas transições ópticas são caracterizadas por tempos de vida prolongados, em intervalos que variam de microssegundos a milissegundos. Devido a blindagem dos orbitais  $4f$  pelas camadas externas os íons terras raras não sentem de maneira significativa a influência do campo ligante gerados pelas matrizes nos quais estão inserido, fazendo com que as transições eletrônicas  $4f - 4f$  originem bandas de absorção e emissão bem estreitas. No entanto, outro tipo de transição óptica possíveis nos íons terras raras são as transições  $4f - 5d$ , que são caracterizadas por originar bandas de emissão mais intensas e também mais largas (MOELLER, 1975; FOX, 2003; MARTINS & ISOLANI, 2005).

Em virtude de suas propriedades ópticas os elementos terras raras são amplamente aplicados como materiais luminescentes, na fabricação de laser, cintiladores, lâmpadas fluorescentes entre outras aplicações. No presente trabalho, o íon de neodímio ( $\text{Nd}^{3+}$ ) foi utilizado como dopante devido a suas várias propriedades que serão descritas mais adiante.

### 2.3.1 Neodímio

O elemento neodímio pertence ao grupo dos lantanídeos, com número atômico 60. O íon  $\text{Nd}^{3+}$  possui 3 elétrons na camada  $4f$  com configuração eletrônica

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^3$ . O  $\text{Nd}^{3+}$  é considerado como um dos centros luminescentes de terras-raras mais eficientes, sendo que a maior parte de suas transições está situada na região do infravermelho. Em virtude de suas propriedades físicas, os íons de neodímio podem ser utilizados como amplificadores ópticos em fibras ópticas e, especial, como elementos ativos para lasers de estado sólido (POWELL, 1939; GAFT et al., 2005; COTTON, 2006; KODAIRA et al., 2011). A figura mostra o diagrama de níveis de energia do  $\text{Nd}^{3+}$  onde pode ser observado o desdobramento dos estados  $^2S + ^1L_J$ .

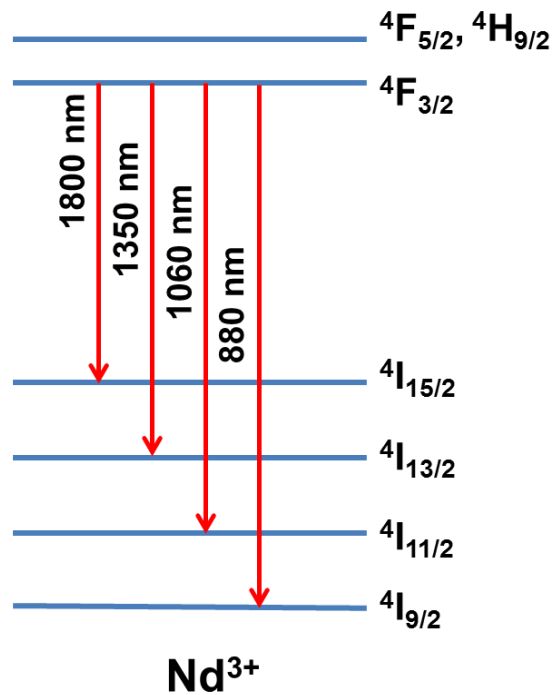


Figura 2.1: Ilustração esquemática do desdobramento dos estados  $^2S + ^1L_J$  do íon  $\text{Nd}^{3+}$  (Fonte: Elaborada pelo autor)

A importância tecnológica do  $\text{Nd}^{3+}$  está associada a seu diagrama de níveis de energia. A disposição dos níveis deste íon possibilita geração de ação laser mais eficientes, os chamados lasers de quatro níveis (four-level laser) (COTTON, 2006). As principais emissões lasers observadas em sistemas dopados com  $\text{Nd}^{3+}$  ocorrem em torno de 880, 1060, 1350 e 1800 nm e correspondem as transições  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ ,  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ ,  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  e  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ , respectivamente, sendo emissão laser principal é proveniente da transição  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  em torno de 1060 nm. O interesse

por matrizes cristalinas ou vítreas dopadas com  $\text{Nd}^{3+}$  deve-se a possibilidade de usar lasers de diodo em 800 nm como fonte de excitação do meio ativo, possibilitando a construção de um laser com baixo consumo energético (TILLEY, 2011; KODAIRA et al., 2011)

## 2.4 O óxido de Ítrio

O óxido de ítrio, também conhecido como ítria, tem despertado bastante atenção nos últimos anos em virtude da sua diversidade de propriedades físico-química únicas, as quais são de extremo interesse para várias aplicações como cerâmicas transparentes, catalisadores e sensores biológicos (DUBEY et al., 2014). O  $\text{Y}_2\text{O}_3$  possui uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, com o íon  $\text{Y}^{3+}$  localizado no centro do cubo e seus oxigênios nos vértices, pertencente ao grupo espacial  $\text{Ia}\bar{3}$  com parâmetro de rede nas dimensões de 10,604 Å (MUENCHHAUSEN et al., 2007; OSIPOV et al., 2008). A figura 2 esboça a estrutura cristalina do óxido de ítrio, onde os pontos em vermelho ilustram o oxigênio e em verde o ítrio.

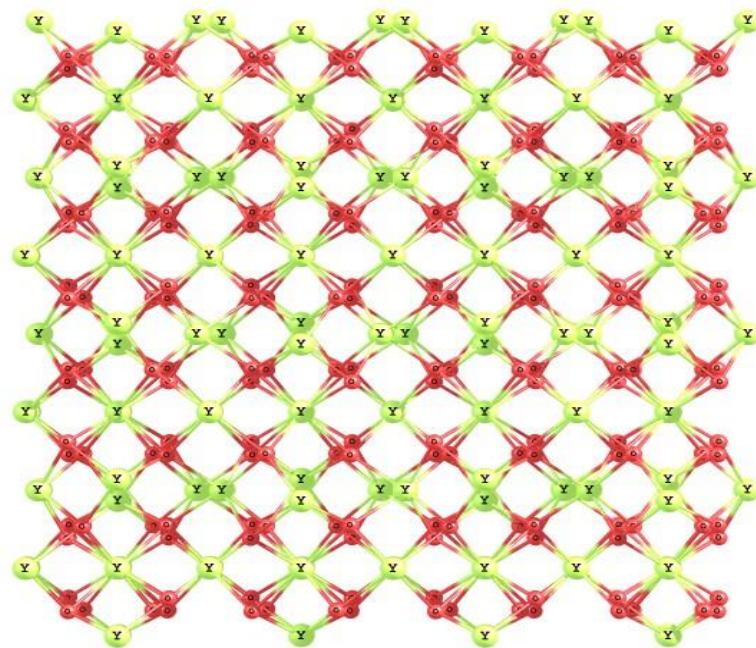


Figura 2.2: Representação da estrutura cristalina do  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Fonte: Elaborada pelo autor)

Devido ao seu alto índice de refração ( $>1,9$ ), *band gap* largo (5,8 eV) e também sua boa estabilidade física e química, este material é adequado na aplicação como guias de onda fotônicos (KUMAR et al., 2016; SHIVARAMU et al., 2015). Além disso, por apresentar propriedades como, alta condutividade térmica ( $K = 0.33 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), transparência óptica em uma faixa de comprimento de onda que vai de 0,2 até  $8 \mu\text{m}$  e baixa energia de fônons ( $\sim 430 - 550 \text{ cm}^{-1}$ ), a estrutura da ítria é vista como promissora para a confecção de lasers de alta potência (LOJPUR; AHRENKIEL; DRAMI, 2014; NIGAM et al., 2016; SHIVARAMU et al., 2015). Outras características marcantes do  $\text{Y}_2\text{O}_3$  são: alta resistência à corrosão, alta condutividade térmica e baixo coeficiente de expansão térmica e também um elevado ponto de fusão ( $\sim 2430^\circ\text{C}$ ), o que confere a este material uma boa estabilidade em altas temperaturas (JAYASANKAR et al., 2016; NIGAM et al., 2016; SHIVARAMU et al., 2015).

Uma peculiaridade do óxido de ítrio é sua especial capacidade de ser utilizado como matriz hospedeira de íons terras raras devido as diversas propriedades já mencionadas e, principalmente, pela semelhança do raio iônico do Ítrio  $\text{Y}^{3+}$  com o destes íons, baixa energia de fônons e similaridade química (NIGAM et al., 2016; SOBRAL et al., 2016). A adição de pequenas quantidades de íons lantanídeos em matrizes hospedeiras é uma das maneiras de se obter materiais com propriedades espectroscópicas bastante atrativas as quais resultam em diversas aplicações tecnológicas. Segundo KODAIRA et al. (2011), o íon de  $\text{Nd}^{3+}$  adicionado a matriz  $\text{Y}_2\text{O}_3$  pode ser utilizado com grandes benefícios em imunoenaios, uma vez que esse sistema absorve tanto na região do visível como infravermelho (500 – 900 nm) com emissões subsequentes na região do infravermelho próximo.

Várias investigações sobre as diferentes propriedades apresentadas pelo  $\text{Y}_2\text{O}_3$  puro e dopado com íons lantanídeos vem sendo realizadas por diversos autores nos últimos anos. BILIR et al. (2015), estudaram a luminescência do sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$  em função da temperatura do tratamento térmico, tamanho de partícula e concentração de  $\text{Nd}^{3+}$ . Em seus resultados, observaram dois grupos de linhas de emissão referentes às transições  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$  e  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  associadas aos íons de  $\text{Nd}^{3+}$ , verificando um aumento na intensidade dos picos de emissão com as

concentrações de  $\text{Nd}^{3+}$  sendo de 0,2% a 0,5%. No entanto, para concentrações maiores houve diminuição na intensidade. Os autores também investigaram o efeito do tamanho de partícula na luminescência, constando que a intensidade das emissões aumenta com o tamanho de partícula.

WANG et al. (2014) investigaram o comportamento do sistema  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  em diferentes temperaturas de calcinações e diferentes concentrações do dopante. Em seus resultados, constataram que a concentração de 2% de neodímio apresentou maior intensidade luminescente. Os autores também registraram linhas de emissão centradas em 1078,6 e 1357,1 nm correspondentes às transições  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  e  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$  respectivamente. A emissão de maior intensidade foi identificada para o comprimento de onda de 1078,6 nm, o qual é o mais apropriado quando as cerâmicas transparentes  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  são utilizadas como meio laser.

## 2.5 Análise térmica diferencial (DTA) e Termogravimetria (TG)

A análise térmica reúne um conjunto de técnicas cujo principal objetivo é medir alterações nas propriedades físicas de uma substância na medida em que esta é mantida sobre uma programação controlada de temperatura. As variações que ocorrem durante este processo podem representar diversas reações como decomposição, mudança na estrutura cristalina, fusão e sublimação e alteração nas temperaturas de sinterização.

A termogravimetria (TG) e a Análise Térmica Diferencial (DTA) são as técnicas mais utilizadas entre os métodos existentes. Na Termogravimetria (TG), a substância é submetida a um programa de aquecimento contínuo, onde é acompanhada a variação de massa da substância em função do aumento linear da temperatura. A perda de massa da substância durante seu aquecimento pode estar associada a diversos fenômenos, como desidratação, sublimação, decomposição, entre outros. A interpretação destes fenômenos pode servir como base para diferentes aplicações, como por exemplo: estudo de decomposição térmica de minerais, polímeros, alimentos, materiais explosivos etc; estudos sobre corrosão de metais em atmosfera controlada, em faixas amplas de temperatura; estudos sobre a



velocidade de evaporação de líquidos e sublimação de sólidos (GIOLITO; IONASHIRO, 1980; BROWN, 1988; CAVALHEIRO et al., 2009).

Por sua vez, a Análise Térmica Diferencial (DTA) consiste na comparação da diferença entre temperatura da substância analisada com a temperatura de uma referência inerte, sendo que ambas são mantidas sob o mesmo programa de aquecimento controlado. Essa diferença de temperatura será diferente de zero sempre que a amostra sofrer algum evento térmico, provocando picos ou vales ao longo da linha de base. Os picos gerados pela medida de DTA representam eventos exotérmicos, os quais podem estar associados à cristalização, oxidação e certas reações de decomposição, enquanto os vales da curva de DTA correspondem a eventos endotérmicos que por sua vez podem representar transições de fase, reações de redução e desidratação (HATAKEYAMA & QUINN, 1999; BROWN, 2004).

## 2.6 Difratometria de raios X

O fenômeno da difração pode ocorrer quando uma onda, tal como os raios X, movimentando-se em determinada direção, atinge um conjunto de obstáculos dispostos com espaçamento regular e periódico entre os mesmos, de forma que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza das distancias entre os obstáculos que atuarão como centros de dispersão.

A difratometria de raios X (DRX) é uma técnica considerada fundamental na caracterização de materiais, sendo utilizada na análise e identificação de estruturas cristalinas, quantificação de fases, orientação cristalográfica e determinação de tamanho de cristalito (Pecharsky & Zavalij, 2009). Neste caso, o fenômeno da difração é proveniente da interação entre a radiação X e os elétrons dos átomos de uma estrutura cristalina, os quais estão distribuídos de forma periódica e regularmente espaçados, atuando como centros de espalhamento de raios X.

Quando um feixe de raios X incide sobre os planos cristalinos de determinado material, estes são difratados em diferentes direções e, a depender do ordenamento dos átomos no cristal, haverá a ocorrência de interferência construtiva

à medida que a diferença de caminho entre os raios difratados for um número inteiro do comprimento de onda da radiação incidente (CULLITY & STOCK, 2001; WILL, 2006). A figura abaixo ilustra o processo de difração de raios X em um cristal, onde o feixe incidente, com comprimento de onda  $\lambda$  e ângulo de incidência  $\theta$ , atinge os átomos dos planos cristalinos regularmente espaçados por uma distância  $d$ , dispersando a radiação incidente.

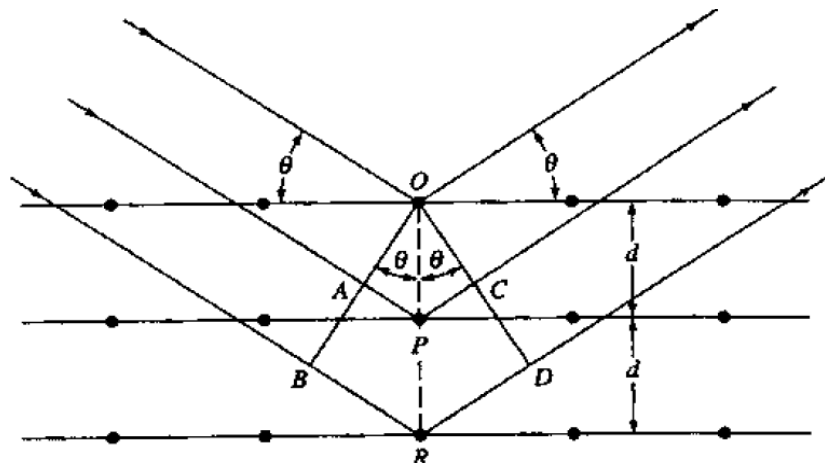


Figura 2.3: Ilustração da difração de raios X em um sistema cristalino (Fonte: RAHAMAN, 2003)

Como pode ser observada na Figura 2.2 a diferença de caminho percorrido pelos dois raios que incidem nos átomos pode ser expressa por  $2d\sin\theta$ . Haverá interferência construtiva quando esta diferença for igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação, e essa relação nos leva a notável lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin\theta_B \quad (2.3)$$

Na equação acima,  $\theta_B$  é conhecido como o ângulo de Bragg, nos quais deve ocorrer a difração, sendo seu valor correspondente à metade do ângulo formado entre o raio incidente e o raio refletido, chamado ângulo de difração.

Além da determinação da estrutura cristalina, outra importante análise feita em um padrão de difração de raios X é a determinação do tamanho de cristalito por

meio da largura dos picos de difração do material. A maneira mais utilizada para o cálculo é através da conhecida equação de Scherrer. A Figura 2.3 representa um cristalito com  $(m+1)$  planos de átomos e espessura  $t$  medida na direção perpendicular aos planos, sendo  $t = md$ . Os raios difratados cujo ângulo de difração é  $2\theta_B$  (A e A', D e D'... M e M') estão um número inteiro fora de fase entre si e se combinam para formar um feixe difratado de amplitude máxima. Por outro lado, os raios difratados na superfície, com ângulos de difração  $2\theta_1$  e  $2\theta_2$  (B e B', C e C'), estão  $(m+1)$  e  $(m-1)$ , respectivamente, fora de fase com os raios difratados pelo  $m$ -ésimo plano abaixo da superfície (L e L', N e N'). Isso significa que na metade do caminho do cristalito haverá um raio sendo espalhado que estará  $(m+1/2)\lambda$  ou  $(m-1/2)\lambda$  fora de fase com o raio da superfície e, conseqüentemente, se cancelarão. Isto acontecerá para todos os pares de planos similares ao longo de todo o cristal. Portanto, os ângulos de difração  $2\theta_1$  e  $2\theta_2$  são os ângulos limites, cuja intensidade de difração será zero. No entanto, as difrações que ocorrem com ângulos próximos a  $2\theta_B$  porém não menores que  $2\theta_1$  e não maiores que  $2\theta_2$ , terão intensidades intermediárias entre zero e a intensidade máxima. A Figura 2.4 ilustra a relação entre intensidade do pico de difração vs.  $2\theta$  em comparação com o caso hipotético onde todas as difrações ocorrem exatamente no ângulo de Bragg.

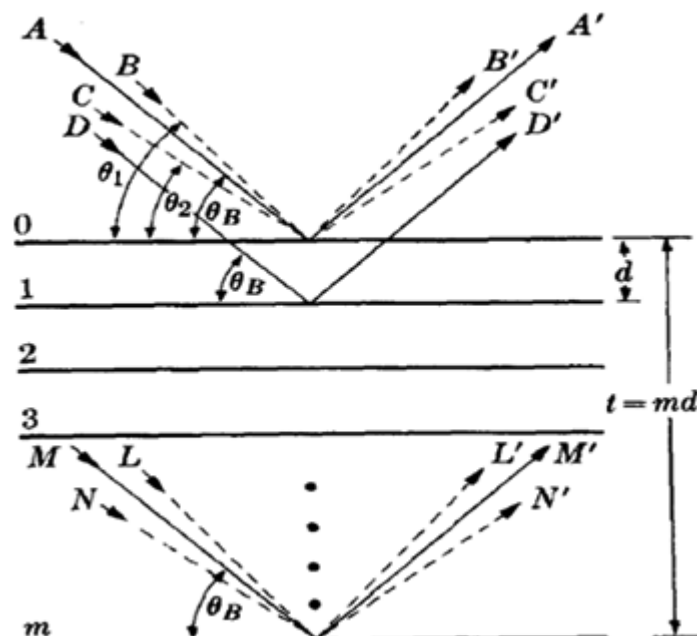


Figura 2.4: Ilustração da difração de raios X em um cristal na dedução da equação de Scherrer (Fonte: CULLITY, 1956)

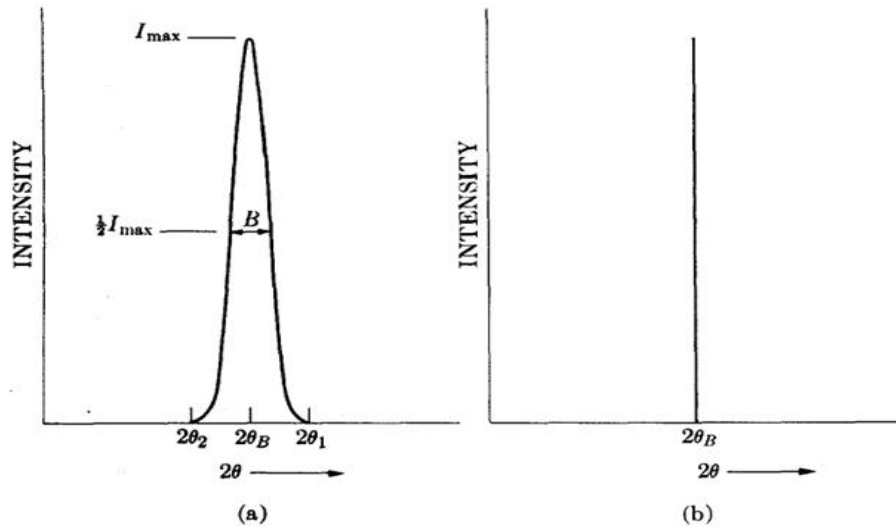


Figura 2.5: Curvas de difração em cristal: (a) caso real, (b) caso hipotético (Fonte: CULLITY, 1956)

A largura  $B$  do pico é geralmente tomada na metade da intensidade máxima. Assim, podemos escrever:

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2. \quad (2.4)$$

Escrevendo as equações de diferença de caminho para estes ângulos, teremos:

$$\begin{aligned} 2t \sin\theta_1 &= (m + 1)\lambda \\ 2t \sin\theta_2 &= (m - 1)\lambda. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Subtraindo as equações, obtemos:

$$\begin{aligned} t (\sin\theta_1 - \sin\theta_2) &= \lambda \\ 2t \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) &= \lambda. \end{aligned} \quad (2.6)$$

Sendo  $\theta_1$  e  $\theta_2$  muito próximos a  $\theta_B$ , podemos fazer as seguintes aproximações:

$$\theta_1 + \theta_2 \sim 2\theta_B \quad (2.7)$$

$$\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)$$

Portanto:

$$2t \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \cos \theta_B = \lambda, \quad (2.8)$$

$$t = \frac{\lambda}{B \cos \theta_B}$$

Um tratamento mais exato nos dá:

$$t = \frac{K\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2.9)$$

Onde K é uma constante de proporcionalidade que leva em consideração que as partículas do material analisado possuem morfologia esférica.

## 2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG)

A técnica de microscopia eletrônica é amplamente utilizada no estudo de estrutura cristalina, fornecendo importantes informações sobre a topografia de superfície e morfologia, bem como a composição química e orientação cristalográfica destes materiais (DEDAVID, 2007). Na análise por microscopia eletrônica a amostra é irradiada por um fino feixe de elétrons. Neste processo, a interação do feixe com a superfície da amostra resulta na emissão de diferentes formas de radiação como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característico, fótons etc. A devida coleta desta série de radiações é o que permitirá a obtenção de informações específicas da amostra analisada e serão utilizadas na formação da imagem. Dessa forma, a imagem obtida apresenta diferentes características uma vez que a mesma resulta da amplificação do sinal captado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra (BRUNDLE, 1992; DEDAVID, 2007).

No caso da microscopia eletrônica de varredura (MEV), os sinais de maior interesse para a geração da imagem são os elétrons secundários e retroespalhados. Estes são convencionalmente distinguidos de acordo com suas energias e são produzidos por diferentes mecanismos. Os elétrons secundários são gerados a partir da interação elétron-atômico da amostra e possuem baixa energia ( $<50$  eV) e são responsáveis pela imagem de alta resolução. Já os elétrons retroespalhados são considerados como aqueles que são emitidos pela amostra com energia maior que 50 eV, podendo chegar a faixa de energia comparável a do feixe primário e tem relação direta com o número atômico do material. Quanto maior o número atômico maior será a probabilidade de ocorrer o retroespalhamento. Assim, atribui-se aos elétrons retroespalhados a formação da imagem topográfica e também de composição, a qual está ligada ao contraste em função do número atômico dos elementos contidos na amostra analisada. (BRUNDLE, 1992; DEDAVID, 2007).

Na microscopia eletrônica de varredura a forma mais comum para a geração do feixe de elétrons ocorre pelo efeito termiônico. Neste processo, os elétrons são gerados em um filamento, geralmente de tungstênio, o qual é aquecido promovendo a emissão de elétrons. Estes por sua vez serão acelerados por uma diferença de potencial em direção ao anodo. Apesar de esta ser a forma mais usual, existem outras fontes para a geração de elétrons como a que ocorre por emissão de campo. Na microscopia eletrônica por emissão de campo (FEG), faz uso de um elevado campo elétrico em um filamento de tungstênio pontiagudo. Este campo elétrico gerado é suficientemente forte para ocasionar a emissão de elétrons os quais devem seguir uma trajetória similar a deste campo até atingirem a superfície da amostra (VALADARES, 1992; DEDAVID, 2007).

## 2.8 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Em um espectro de infravermelho é possível verificar transições energéticas vibracionais das moléculas, uma vez que esta seja excitada por uma onda eletromagnética na região do infravermelho. Tipicamente, as frequências das vibrações ópticas de um sólido situam-se em uma região do espectro eletromagnético correspondente à radiação infravermelha. Por conta disso, este tipo

de radiação é utilizada em ensaios de espectroscopia de absorção óptica que tenham como finalidade a aquisição de informações sobre os modos vibracionais de um material (BRUNDLE, 1992; SCHRADER, 1995; RODRIGUES; GALZERANI, 2012).

A espectrometria no infravermelho é um tipo de técnica de caracterização que se baseia na análise da absorção da radiação de diferentes frequências, tendo como principal função a identificação de grupos funcionais moleculares em amostras orgânicas ou inorgânicas, por meio dos valores típicos de absorção de cada elemento. A condição fundamental para que uma molécula apresente absorção no infravermelho é a ocorrência da variação do momento de dipolo durante a vibração (BRUNDLE, 1992; SCHRADER, 1995; RODRIGUES; GALZERANI, 2012).

As vibrações moleculares que ocorrem na espectroscopia de infravermelho podem ser classificadas em deformações axiais ou estiramentos e deformações angulares. As vibrações de estiramento consistem na variação da distância internuclear dos átomos envolvidos, ou seja, aumento e diminuição dessa distância, podendo ser simétricas ou assimétricas. Por outro lado, as deformações angulares podem corresponder a uma mudança no ângulo de ligação com um grupo de átomos ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao restante da molécula, ocorrem de forma simétrica ou assimétrica e de acordo com suas características podem ser divididas em: tesoura, balanço e torção (MITRA, NUDELMAN, 1970; SCHRADER, 1995; RODRIGUES; GALZERANI, 2012). A Figura 2.2 ilustra os tipos de vibrações moleculares descritos acima.

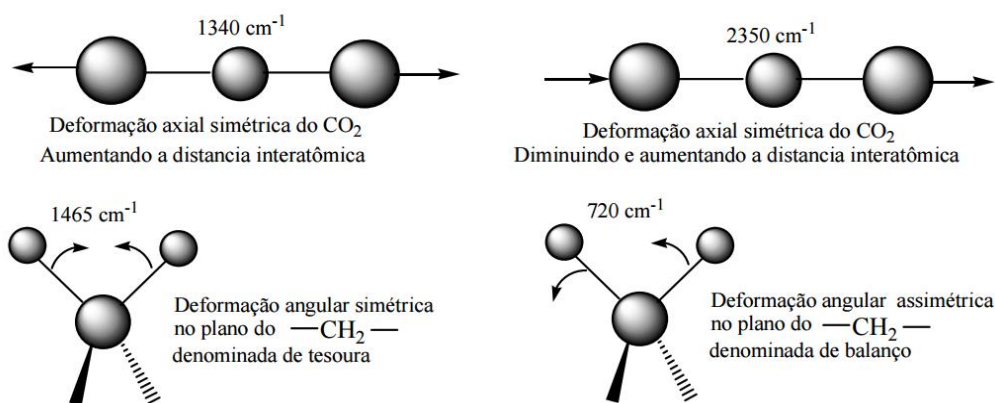


Figura 2.6: Tipos de vibrações moleculares (Fonte: SOLOMONS, 2005)

Até o início da década 1970, a maior parte dos instrumentos na espectroscopia na região do infravermelho era do tipo dispersivo, onde se fazia a varredura do espectro com luz monocromática. A partir do então, houve o surgimento de um novo tipo de espectrofotômetro, que incorporou um interferômetro Michelson como elemento dispersante, sendo estes do tipo transformada de Fourier. A espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR – Fourier Transform InfraRed), passou a ser o método de espectroscopia infravermelho mais utilizado, ganhando grande aceitação por apresentar diversas vantagens. Em comparação aos espectrômetros dispersivos, os espectrômetros com transformada de Fourier apresentam melhor resolução, precisão de comprimento de onda superior e tempos de aquisição de dados significativamente mais curtos, dentre outras características. No FTIR, todas as frequências emitidas pelo interferômetro seguem o mesmo trajeto óptico, mas diferem no momento em que elas são emitidas. Assim, através da mudança do caminho óptico entre os dois feixes um sinal é gerado. O sinal resultante do interferômetro de Michelson é um interferograma, que é a variação da amplitude da luz absorvida ou transmitida. A conversão do interferograma para espectro é efetuada por meio do tratamento matemático com transformadas de Fourier (MITRA, NUDELMAN, 1970; BRUNDLE, 1992; SCHRADER, 1995).

## 2.9 Fotoluminescência

A emissão de luz por átomos de um material acontece à medida que elétrons que se encontram nos estados mais excitados retornam para o estado fundamental através de transições radiativas. Este processo de emissão radiativa é denominado de luminescência. Esta radiação emitida está compreendida em uma faixa do espectro eletromagnético que vai da região ultravioleta ao infravermelho. Tratando-se de sólidos, quando estes apresentam luminescência podem ser denominados de forma usual como materiais luminescentes (TILLEY, 2011). Em um sólido cristalino, as múltiplas interações entre seus átomos constituintes distorcem os níveis de energia de átomos individuais originando faixas de energias bastante próximas entre si, as quais são denominadas bandas de energia. A Figura 2.3 ilustra de forma simplificada a estrutura de bandas de energia em um sólido. Na



temperatura  $T=0$  K, os níveis de energia situados abaixo do nível de Fermi ( $E_f$ ) encontram-se totalmente preenchidos pelos elétrons e formam a chamada banda de valência (BV). Já aqueles acima do nível de Fermi ( $E_f$ ) encontram-se totalmente desocupados e formam a chamada banda de condução (BC). A diferença de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução é a chamada banda proibida, mais comumente conhecida como energia de gap ou *band gap* ( $E_g$ ). (EISBERG & RESNICK, 1979; VALADARES; CHAVES; ALVES, 2005)

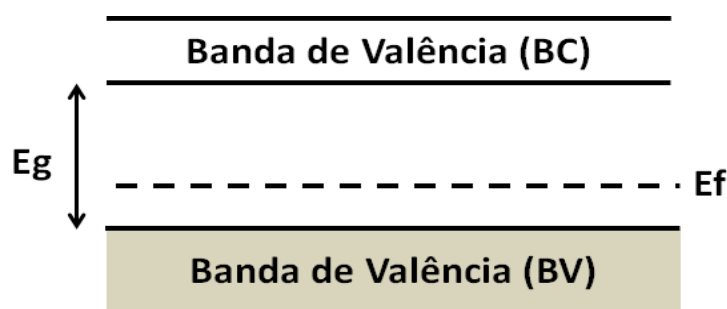


Figura 2.7: Esquema ilustrativo das bandas de energia de um sólido sendo o nível de Fermi ( $E_f$ ), o *band gap* ( $E_g$ ) e a banda proibida (BP). (Adaptado de BARBOZA et al., 2009)

Existem diversos tipos de luminescência sendo que cada um é caracterizado pelas diferentes formas de excitação dos elétrons. Quando a excitação ocorre por meio de fótons de energia este processo é denominado de fotoluminescência. A Figura 2.4 ilustra o processo de fotoluminescência apresentando um diagrama da energia ( $E$ ) em função do vetor de onda ( $k$ ). No processo de fotoluminescência, quando os elétrons são excitados pela radiação incidente, estes absorvem fótons com energia maior do que a energia de *gap* do material. Assim, estes elétrons são promovidos da banda de valência para os estados mais energéticos da banda de condução ocasionando o aparecimento de buracos na banda de valência. Esse processo gera um par elétron-buraco de maneira que os elétrons e os buracos migram para estados de maior energia nas bandas de condução e valência, respectivamente. O tempo de permanência de elétrons e buracos nos estados iniciais ao qual foram promovidos é muito pequeno, cerca de  $10^{-13}$ s. Em seguida,

eles relaxam para estados de menor energia vibracional, emitindo fônons. Os elétrons e os buracos, ao atingirem respectivamente, o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência, sofrem a recombinação, com possível emissão de fótons, o que caracteriza o processo de luminescência propriamente dito. Por outro lado, a recombinação do par elétron-buraco também pode ocorrer de maneira não-radiativa, com perda de energia por vibrações da rede ou por meio de transferência de energia para dopantes e impurezas presentes na estrutura do material (LUCENA et al., 2004; RODRIGUES; GALZERANI, 2012; SIMMONS; POTTER, 2000).

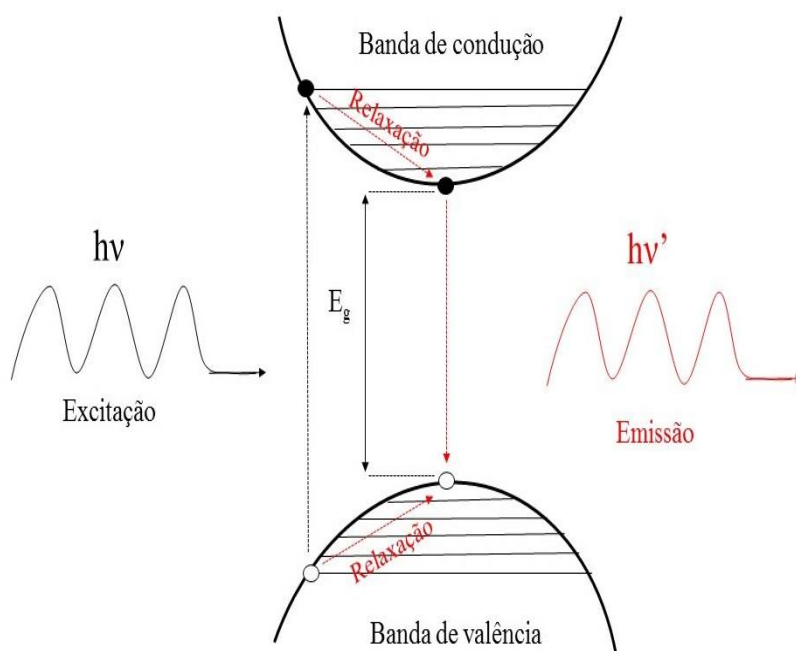


Figura 2.8: Esquema ilustrativo do processo de fotoluminescência (Fonte: Elaborada pelo autor)

A presença de dopantes na estrutura do material pode gerar mudanças significativas no processo de fotoluminescência. Este fenômeno, por sua vez, pode ser potencializado pela ação de dopantes, à medida que os mesmos promovem o surgimento de novos estados eletrônicos, os quais podem favorecer as transições de elétrons de um estado de maior energia para um nível menos energético através de decaimento radiativo. No entanto, a presença dos elementos dopantes também pode

ocasionar efeitos reversos, supressão da luminescência devido ao aparecimento de estados eletrônicos responsáveis pelo decaimento não-radiativo (LUCENA et al., 2004).

### 3 MATERIAIS E METODOS

#### 3.1 Coleta e caracterização química da água de rio

A água utilizada no presente trabalho foi coletada em dois locais diferentes do estado de Sergipe: no rio Vaza Barris na Serra da Miába localizada no município de São Domingos-SE, e também na Serra de Itabaiana localizada na cidade de Itabaiana-SE. Após sua coleta a água era filtrada com filtro de papel, para a remoção de resíduos sólidos, armazenada em garrafas de vidro e mantida sob constante refrigeração. A água provinda dessas duas fontes também foi submetida a uma caracterização química realizada no Instituto Tecnológico e de Pesquisa do Estado de Sergipe – ITPS, onde foram determinados os valores de pH e a concentração de Carbono Orgânico Total (TOC), bem como a contração elementos metálicos presentes na água. As análises foram realizadas através das técnicas de Espectrofotometria de Absorção Atômica e Espectrofotometria de Emissão Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado.

#### 3.2 Produção das amostras de $Y_2O_3$ puras e dopadas com neodímio

As amostras de  $Y_2O_3$ , puras e dopadas com neodímio, produzidas no presente trabalho, foram obtidas através da rota sol-gel com água de rio, a qual utiliza a capacidade complexante da MON para ancorar os íons metálicos. O sal precursor utilizado foi o nitrato de Ítrio com formula química  $Y(NO_3)_3$ , o qual era dissolvido na água de rio. A equação (3.1) descreve a estequiometria da reação.



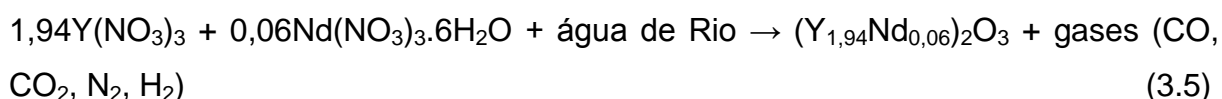
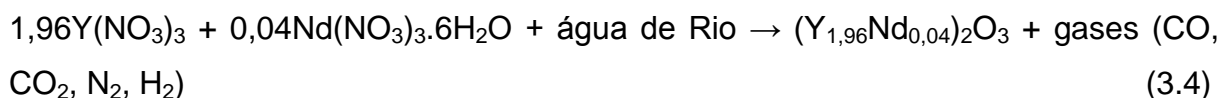
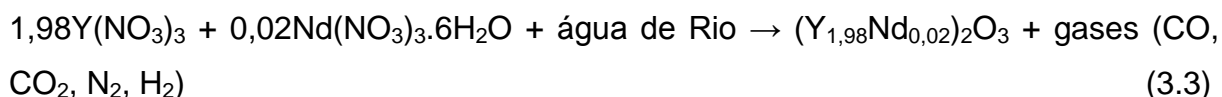
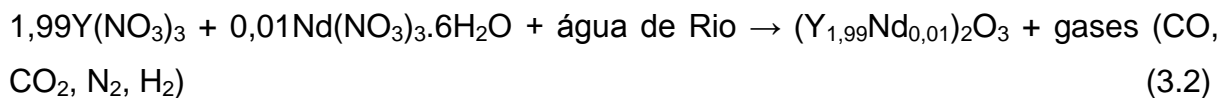
Inicialmente o nitrato de ítrio, era dissolvido na água de rio sob agitação magnética durante 30 minutos à temperatura ambiente, resultando em uma suspensão coloidal transparente e homogênea. As concentrações iniciais do sol foram testadas entre 0,05 e 0,8g/mL. Na etapa seguinte, o sol era colocado para secar a 100 °C durante 24 horas, resultando em um xerogel amarelado e ainda

bastante higroscópico. O xerogel era então pré-calcinado em forno tipo mufla a 300°C / 2 h. Este primeiro tratamento térmico visava à remoção da fase líquida retida no gel e eliminação de parte da matéria orgânica, formando o xerogel. Após a pré-calцинаção, o pó precursor era homogeneizado em um almofariz de ágata e posteriormente submetido a um novo tratamento térmico para a formação da fase cristalina. Nessa etapa, foram testadas diferentes temperaturas de calcinação (300, 400, 450 e 600 °C).

Após os ensaios com variação da concentração iniciou-se a preparação de amostras com controle do pH da solução de partida. Todas as amostras com controle de pH foram preparadas utilizando-se a água do Rio Vaza Barris na Serra da Miába, sendo produzidas em concentração fixa da solução inicial no valor de 0,1g/mL. O ajuste do pH foi feito acrescentando-se à solução inicial, hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) ou ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), dependendo do valor de pH a ser obtido. Foram produzidas amostras com 5 valores diferentes de pH, incluindo aquela em que não houve o ajuste do pH utilizando o ácido ou a base. O pH da água de rio tanto da Serra de Itabaiana quanto do rio Vaza-barris ficaram em torno de 5,08, já o pH do sol inicial (Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> + água de rio) era de aproximadamente 4,0. O valor do pH das soluções era aferido com o auxílio de um pH-metro Lutron PH-206. Após o ajuste do pH da solução, todas as amostras passaram pelos mesmos processos descritos anteriormente: agitação magnética durante 30 minutos, secagem do a 100°C por 24 horas, e pré-calцинаção a 300°C por 2 horas para obtenção do xerogel. Por fim, as amostras foram calcinadas em diferentes temperaturas (380, 400 e 450 °C) para avaliar a influência do pH na formação da fase cristalina.

Finalizada a etapa de ensaios com variação dos parâmetros descritos acima – concentração solução inicial, pH, e temperatura de calcinação – foi iniciada a produção de amostras de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopadas com neodímio (Nd<sup>3+</sup>). Neste caso, seguiu-se o mesmo procedimento das etapas anteriores, porém com a concentração fixa de 0,1g/mL e sem controle de pH. Os precursores utilizados foram os sais de nitrato de ítrio Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> e nitrato de neodímio Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O. Com o intuito de averiguar a influência da concentração do íon dopante, foram preparadas amostras com diferentes valores de concentração: 0,5, 1, 2 e 3 % de neodímio em relação ao ítrio. Por essa razão foi efetuado o cálculo estequiométrico para cada uma das concentrações e para com isso definir a quantidade de massa para cada um dos

precursores empregados na síntese. As equações (3.2), (3.3), (3.4), (3.5), representam a estequiometria das reações para a produção das amostras dopadas.



Na Tabela 1, encontra-se a relação das quatro amostras dopadas com neodímio e a quantidade de massa dos precursores utilizados correspondente a cada uma das concentrações, assim como o volume de água de rio utilizada solução de partida.

*Tabela 3.1: Tabela com a quantidade de massa dos sais precursores e o volume da água rica em MON do rio Vaza-Barris na Serra da Miaba.*

Amostra	Massa: $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	Massa: $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Volume: água de rio
<b><math>\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Nd}^{3+}</math> com 0,5% de Neodímio</b>	4,8344g	0,0387g	48,732 mL
<b><math>\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Nd}^{3+}</math> com 1% de Neodímio</b>	4,7984g	0,0772g	48,756 mL
<b><math>\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Nd}^{3+}</math> com 2% de Neodímio</b>	4,7268g	0,1535g	48,806 mL
<b><math>\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Nd}^{3+}</math> com 3% de Neodímio</b>	4,6562g	0,2296g	48,856 mL

Seguindo-se os mesmos passos da síntese já mencionados acima, o pó precursor obtido foi então calcinado na temperatura de 450°C e tempo de patamar de 5 horas, a fim de realizar a cristalização do material. Foram realizadas também, calcinações a 700°C e 1000°C de todas as amostras dopadas em suas diferentes concentrações de Neodímio, na intenção de produzir partículas com diferentes tamanhos, para eventual investigação da influência deste parâmetro na luminescência do material. A Figura 3.1 ilustra um fluxograma como todo o procedimento de preparação das amostras de  $Y_2O_3$  puro e dopado.

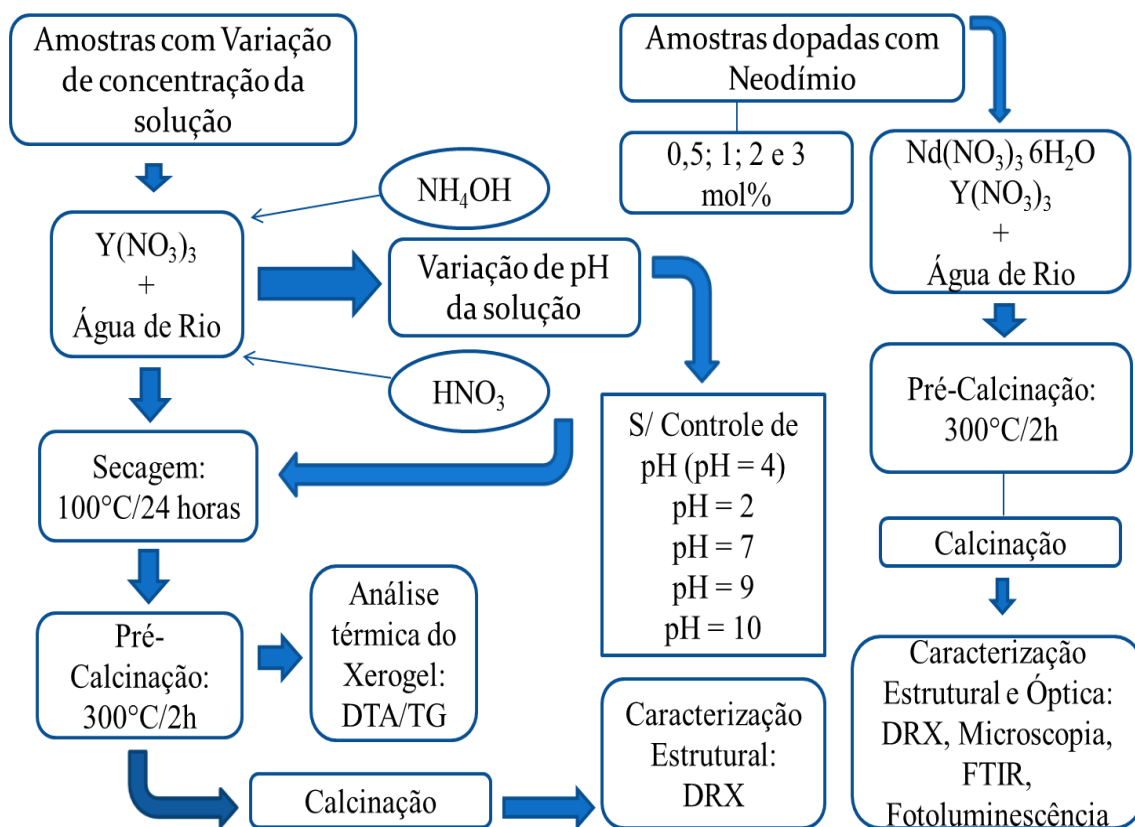


Figura 3.1: Representação esquemática da produção das amostras de óxido de ítrio puro e dopado com  $Nd^{3+}$

### 3.3 Técnicas de caracterização

#### 3.3.1 Técnicas de análise térmicas

No presente trabalho, foram empregadas as técnicas de DTA e TG com o objetivo de determinar a temperatura de cristalização do material, sendo aplicadas apenas para as amostras produzidas com variação de concentração e diferentes valores de pH. As medidas foram realizadas em um sistema simultâneo de DTA/TG NETZSCH STA 449 F1 Jupiter, com fluxo de gás controlado, sendo a taxa de aquecimento de 5°C/min em um intervalo de temperatura de 25 °C a 1000 °C. Nos ensaios foi utilizado aproximadamente 30 mg do pó precursor pré-calcinado, o qual era colocado em um cadinho de alumina. Um cadinho vazio foi utilizado como amostra de referência.

#### 3.3.2 Difratometria de raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para a identificação da estrutura cristalina formada nas amostras puras e dopada. Esta técnica está baseada na ocorrência de interferência construtiva, à medida que o feixe de Raios X incidente é espalhado pelos átomos da estrutura cristalina do material. A condição para haver interferência construtiva é dada pela lei de Bragg. Os picos formados no padrão de difração gerados por essa interferência construtiva, e por meio da largura a meia altura destes picos é possível calcular o valor aproximado do tamanho de cristalito utilizando a equação de Scherrer.

As medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku, modelo RINT 2000/PC, com fonte de radiação K $\alpha$  do cobalto. O intervalo de varredura 2 $\theta$  foi configurado de 20° a 80°, em modo de varredura contínua, a uma velocidade de 1° por minuto. As amostras eram peneiradas sob uma lamina de vidro e era acoplada ao porta amostra do equipamento, o qual permanecia em rotação durante a medida o que possibilita que o feixe incidente atinja um região mais ampla da amostra diminuindo possíveis orientações preferenciais dos planos cristalinos identificados. Para a análise qualitativa dos dados obtidos nas medidas de DRX foi



utilizado os padrões do banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA).

### 3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG)

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada na realização de imagens das amostras com o intuito de estimar tamanho das partículas, bem como a morfologia e o grau de aglomeração das mesmas. O preparo das amostras para realização das imagens consistiu na dispersão do pó em álcool isopropílico utilizando ultrassom. Após isso, uma pequena quantidade desta suspensão foi gotejada em um porta amostra que por sua vez é posto para secagem à temperatura ambiente. As imagens foram obtidas no equipamento FEG Jeol JSM5500F pertencente ao Centro Multiusuário de Nanotecnologia da Universidade Federal de Sergipe.

### 3.3.4 Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Neste trabalho foram realizadas medidas de Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para determinar composição e qualidade das amostras dopadas com neodímio. As medidas foram realizadas no Condomínio de Laboratórios de Química Multiusuários do Departamento de Química da UFS em um sistema FTIR Shimadzu modelo IRPrestige-21, em modo de transmissão no intervalo de  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ . Pastilha de KBr prensadas foram utilizadas para dispersar o material.

### 3.3.5 Fotoluminescência

A análise da fotoluminescência de um material pode ser realizada por diferentes configurações. A maneira mais usual consiste na monitoração dos espectros de emissão ou excitação do material. No caso específico da emissão, o

comprimento de onda de excitação é mantido fixo e, à medida que o material é excitado, registra-se o comprimento de onda da emissão com sua correspondente intensidade (SOLÉ; BAUSÁ; JAQUE, 2005).

No presente trabalho foram realizadas medidas de fotoluminescência no modo de emissão para as amostras dopadas com Neodímio. A fonte de excitação utilizada no experimento foi um laser contínuo de diodo, emitindo no comprimento de onda de 800 nm, e este era direcionado até a amostra. A energia incidente do laser foi controlada por meio de filtros de corte neutros, apropriados para este tipo de medida. Na realização das medidas utilizou-se um porta amostra plano contendo um pequeno orifício onde o pó era depositado e prensado manualmente até obter-se uma superfície regular. Os dados da emissão foram coletados por um espectrómetro modelo Maya 2000.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização química da água de rio

A água utilizada na síntese, proveniente do rio Vaza-Barris e da Serra de Itabaiana, foi submetida a uma caracterização química para determinação dos valores de pH e a quantidade de carbono orgânico total (TOC) de cada uma delas. Nestas análises, os valores de pH obtidos para a água coletada no rio Vaza-barris e na Serra de Itabaina foram de 5,08 e 5,09, respectivamente, o que revela um caráter ácido da água de ambas as fontes. Já o valor do TOC para a água do rio Vaza-barris foi de 5,90 mg/L, porém para água da Serra de Itabaina o valor determinado foi de 11,76 mg/L, sendo este valor consideravelmente maior em relação ao da primeira dando indícios de que a matéria orgânica natural contida neste ambiente é constituída por macromoléculas de elevada massa molar e alta concentração de grupos funcionais na forma carboxila e hidroxila fenólica (CUNHA; ROMAO; MACEDO, 2014).

A Tabela 4.1 apresenta as concentrações de 24 elementos químicos identificados na amostra de água do rio Vaza-barris. As maiores concentrações foram verificadas para os elementos sódio (7,63 mg/L), silício (6,58 mg/L) e cálcio (2,04 mg/L). Observa-se ainda, que metais pesados como chumbo e cádmio foram identificados nesta análise. No entanto, tais elementos, que são considerados tóxicos, encontram-se em baixas concentrações o que evidencia o baixo impacto ambiental exercido pela ação humana na região onde foi coletada as amostras de água.

*Tabela 4.1: Tabela da concentração dos 24 elementos encontrados na água rica em MON do rio Vaza-Barris na Serra da Miaba.*

<b>Elementos</b>	<b>Concentração</b>	<b>Elementos</b>	<b>Concentração</b>
Prata total ( <b>Ag</b> )	<0,0072 mg/L	Cobre ( <b>Cu</b> )	<0,023 mg/L
Boro total ( <b>B</b> )	NA	Antimônio ( <b>Sb</b> )	<0,005 mg/L
Cobalto total ( <b>Co</b> )	<0,0018 mg/L	Selênio total ( <b>Se</b> )	0,02 mg/L
Cádmio total ( <b>Cd</b> )	<0,003 mg/L	Silício ( <b>Si</b> )	6,58 mg/L
Mercurio ( <b>Hg</b> )	<0,001 mg/L	Titânio ( <b>Ti</b> )	NA
Potássio ( <b>K</b> )	1,26 mg/L	Vanádio ( <b>V</b> )	NA
Lítio total ( <b>Li</b> )	NA	Cálcio ( <b>Ca</b> )	2,04 mg/L
Sódio ( <b>Na</b> )	7,63 mg/L	Magnésio ( <b>Mg</b> )	0,97 mg/L
Alumínio ( <b>Al</b> )	<0,0057 mg/L	Ferro total ( <b>Fe</b> )	0,05 mg/L
Bário total ( <b>Ba</b> )	<0,01 mg/L	Manganês ( <b>Mn</b> )	<0,0045 mg/L
Chumbo total ( <b>Pb</b> )	<0,0072 mg/L	Níquel ( <b>Ni</b> )	<0,0017 mg/L
Cromo total ( <b>Cr</b> )	<0,018 mg/L	Estrôncio ( <b>Sr</b> )	NA

NA: Não analisado

Na Tabela 4.2 estão listados os 24 elementos químicos encontrados nas amostras de água rica em MON retirada da Serra de Itabaiana. Assim como nos resultados apresentados na tabela anterior, constatou-se a presença dos mesmos elementos tóxicos citados acima, porém em baixas concentrações. Novamente, as maiores concentrações foram detectadas para os elementos sódio (6,82 mg/L), cálcio (4,36 mg/L) e silício (4,53 mg/L) que não são biologicamente nocivos e se apresentam em concentrações abaixo de 7,0 mg/L. Estes resultados indicam que a água rica em MON provinda das duas fontes é adequada para a aplicação na síntese de diversos materiais, devido ao baixo nível de elementos químicos que

possam representar impurezas o que acarretaria no surgimento de fases indesejáveis no processo de formação do material.

*Tabela 4.2: Tabela da concentração dos 24 elementos encontrados na água rica em SHA da cachoeira da Serra de Itabaiana.*

<b>Elementos</b>	<b>Concentração</b>	<b>Elementos</b>	<b>Concentração</b>
Prata total <b>(Ag)</b>	<0,0072 mg/L	Cobre <b>(Cu)</b>	<0,0023 mg/L
Boro total <b>(B)</b>	NA	Antimônio <b>(Sb)</b>	0,030 mg/L
Cobalto total <b>(Co)</b>	<0,018 mg/L	Selênio total <b>(Se)</b>	<0,01 mg/L
Cádmio total <b>(Cd)</b>	<0,003 mg/L	Silício <b>(Si)</b>	4,53 mg/L
Mercúrio <b>(Hg)</b>	0,002 mg/L	Titânio <b>(Ti)</b>	NA
Potássio <b>(K)</b>	1,99 mg/L	Vanádio <b>(V)</b>	NA
Lítio total <b>(Li)</b>	NA	Cálcio <b>(Ca)</b>	4,36 mg/L
Sódio <b>(Na)</b>	6,82 mg/L	Magnésio <b>(Mg)</b>	1,10 mg/L
Alumínio <b>(Al)</b>	0,160 mg/L	Ferro total <b>(Fe)</b>	0,10 mg/L
Bário total <b>(Ba)</b>	<0,01 mg/L	Manganês <b>(Mn)</b>	<0,045 mg/L
Chumbo total <b>(Pb)</b>	<0,0072 mg/L	Níquel <b>(Ni)</b>	<0,017 mg/L
Cromo total <b>(Cr)</b>	<0,0018 mg/L	Estrôncio <b>(Sr)</b>	NA

NA: Não analisado

#### 4.2 Análise Térmica do processo de produção do $Y_2O_3$ (não dopado)

No presente trabalho as análises de DTA e TG foram realizadas com intuito de nortear as melhores condições de síntese para a obtenção da fase cristalina do  $Y_2O_3$ , indicando a temperatura adequada para o acontecimento deste processo. Os

ensaios de DTA e TG foram realizados de forma simultânea, sob um programa de controle de temperatura, a qual variou de 25°C até 1000°C, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100mL/min.

A Figura 4.1 mostra as curvas de DTA/TG do xerogel produzido a partir da solução com concentração de 0,05 (Fig.4.1a) e 0,8 g/mL (Fig.4.1b) do nitrato de ítrio (sal precursor) na água de rio. A análise das curvas nos permite observar a presença de quatro eventos térmicos a serem destacados. O primeiro evento trata-se de um pico endotérmico situado em uma faixa de 100 a 200 °C acompanhado de uma perda de massa de aproximadamente 20%. Estes eventos são atribuídos à vaporização de água residual do xerogel. Para a amostra com concentração de 0,05 g/mL (Fig.4.1a), este evento estende-se até 200 °C devido a uma maior retenção de moléculas água, o que está condizente com o volume maior de água utilizado na preparação da amostra.

O segundo evento térmico a ser destacado é indicado por um intenso pico exotérmico com máximo em 300 °C acompanhado por uma perda de massa de aproximadamente 25% registrada na medida de TG. Estes eventos estão associados a combustão dos nitratos e compostos nitrogenados, bem como decomposição da matéria orgânica contida na água de rio (JUNG et al., 2010; LOITONGBAM et al., 2013; CERNEA et al., 2011; PATIL and JOSH, 2007). O terceiro evento térmico perceptível na curva de DTA/TG corresponde a um pico exotérmico centrado em 420 °C sem registro de perda de massa na curva TG. Este evento térmico está possivelmente relacionado a cristalização do material e é observado para ambas as concentrações no mesmo intervalo de temperatura. Outros trabalhos relatam a presença deste evento na curva de DTA nessa mesma faixa de temperatura (RAY et al., 2007; SRINIVASAN et al., 2010).

Para temperaturas superiores a 480 °C observam-se ainda dois picos exotérmicos, que em trabalhos anteriores foram relacionados a combustão de carbono residual e perda de gases como CO e CO<sub>2</sub>, indicando a completa degradação da matéria orgânica, acarretando na formação da fase cristalina estável da ítria (RAY et al., 2007; LOITONGBAM et al., 2013). Como a NOM possui macromoléculas de tamanhos variados, sua decomposição pode ocorrer em uma faixa mais larga de temperaturas, em comparação com agentes polimerizantes

sintéticos. Observa-se que os picos exotérmicos têm maior intensidade na amostra produzida com menor concentração de nitratos, o que pode estar relacionado à maior quantidade de matéria orgânica presente nesta amostra.

De um modo geral, porém, pode ser constatado um perfil similar entre as curvas de DTA e TG para ambas as amostras, sem variações apreciáveis na intensidade relativa dos picos observados, indicando que a cristalização pode ser observada para ambas as concentrações.

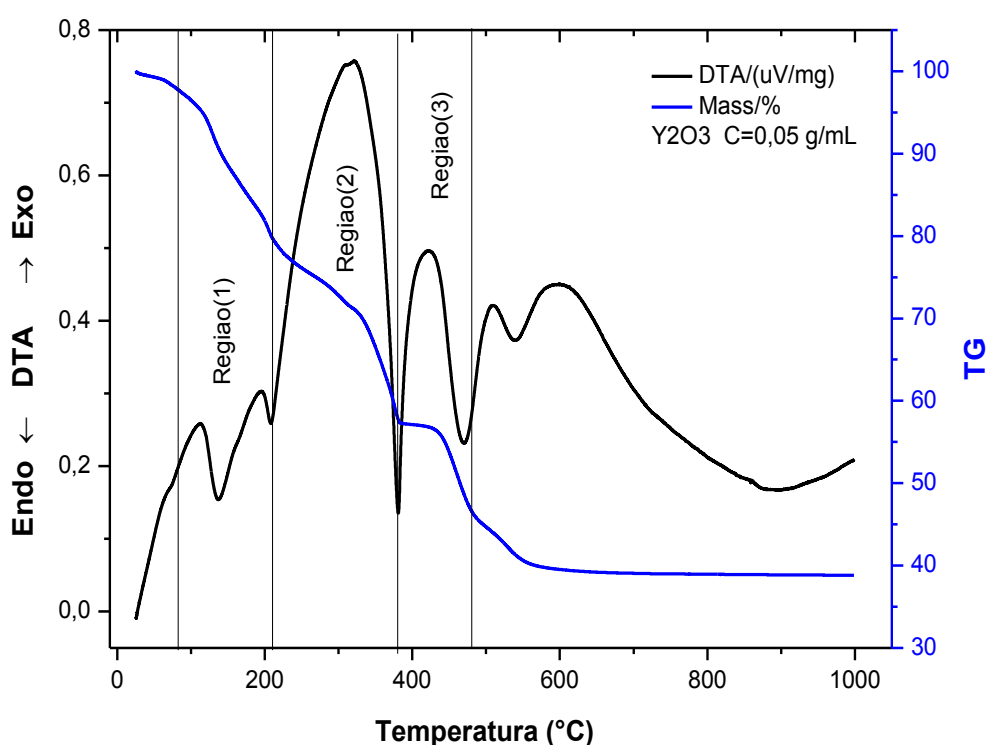


Figura 4.1(a): Curvas de DTA e TG do xerogel preparado na concentração de 0,05 g/mL

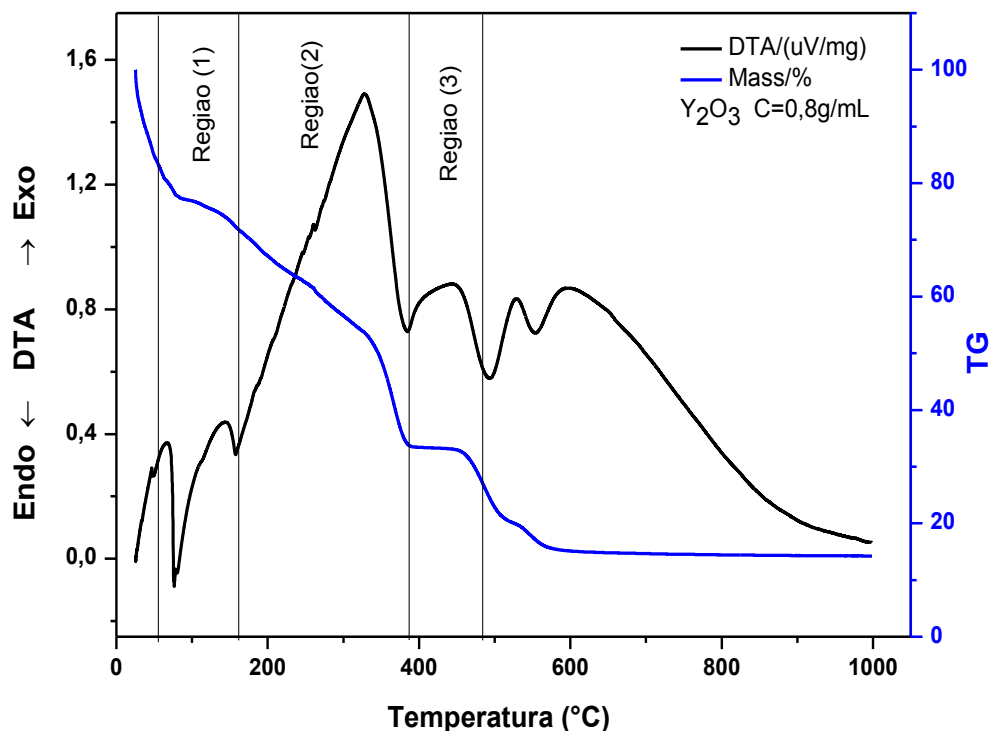


Figura 4.1(b): Curvas de DTA e TG do xerogel preparado na concentração de 0,8 g/mL

As análises térmicas posteriores foram realizadas com concentração de 0,1 g/mL testando-se a influência do pH da solução inicial nos eventos térmicos durante a calcinação. Os resultados são apresentados nas Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 e apresentam picos exotérmicos semelhantes para todos os valores de pH porém com pequenas variações em intensidade relativa e largura. Assim como nas análises discutidas anteriormente, é possível constatar a presença dos picos exotérmicos em torno de 300 °C e 420 °C. Notadamente, percebe-se o alargamento do pico em 300 °C para todos os pH's em comparação com as amostras sem controle, bem como picos indefinidos na região 1. Isto se deve à presença de uma quantidade maior de grupos hidroxilas, hidróxidos metálicos e nitrato de amônia resultantes da alteração do pH da solução pela adição de  $\text{NH}_4\text{OH}$  ou  $\text{HNO}_3$  (PATALK et al., 2002).



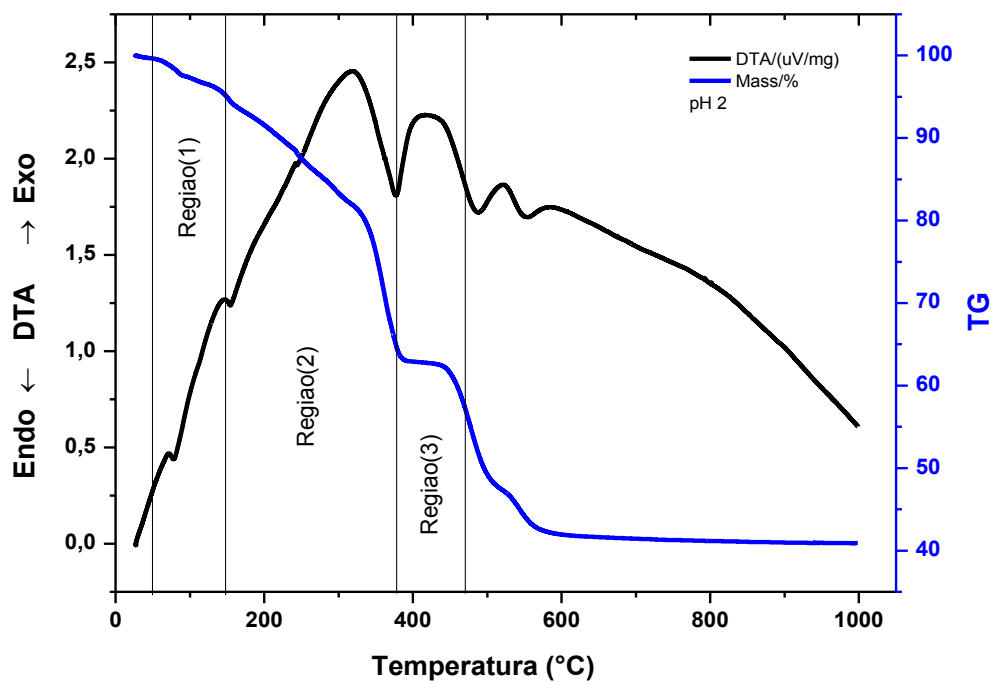


Figura 4.2: Diagramas de DTA e TG do xerogel preparado na concentração de 0,1 g/mL com valor de pH = 2

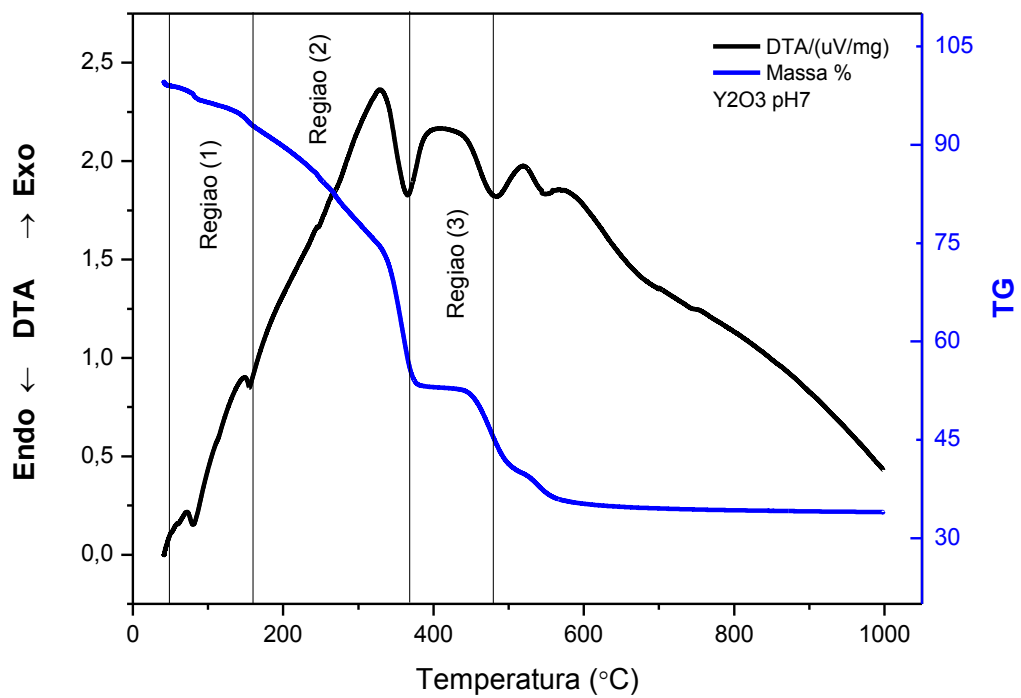


Figura 4.3: Diagramas de DTA e TG do xerogel preparado na concentração de 0,1 g/mL com valor de pH=7

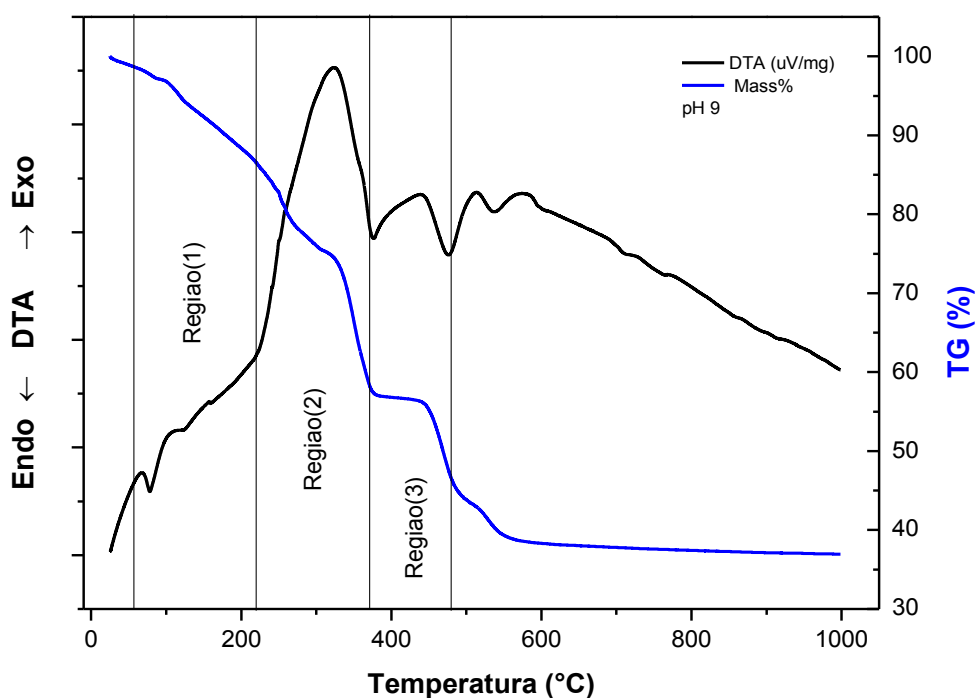


Figura 4.4: Diagramas de DTA e TG do xerogel preparado na concentração de 0,1 g/mL com valor de pH= 9

A Figura 4.5 compara as curvas de TG das cinco amostras analisadas. Abaixo de 200 °C, observam-se diferentes perdas de massa em cada amostra, sugerindo diferentes graus de retenção de água pelo xerogel, sendo que a amostra produzida em concentração 0,05 g/mL, que possui maior quantidade de MON, reteve mais água das que as outras. A Tabela 4.3 apresenta as perdas de massa observadas nas diferentes faixas de temperatura. Em particular, no intervalo entre 200 e 380 °C, essa perda está coerente com a crescente quantidade de MON ou de  $\text{NH}_4\text{OH}$  utilizado para o ajuste de pH, confirmando que o pico exotérmico centrado em 300 °C está associado à decomposição do material orgânico.

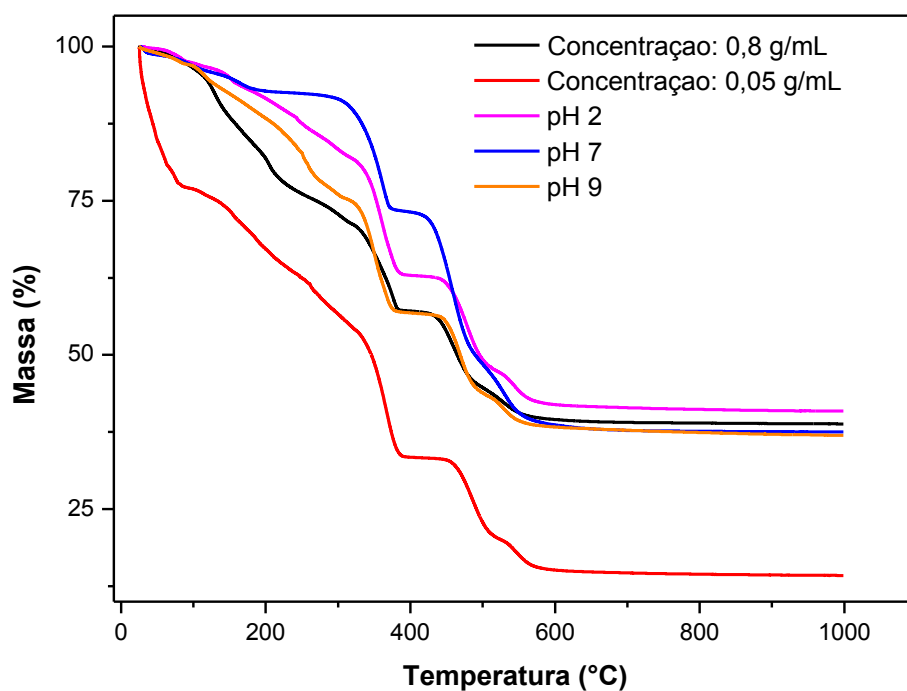


Figura 4.5: Diagramas de DTA e TG do xerogel preparado na concentração de 0,1 g/mL com valor de pH=7

Tabela 4.3: Tabela com os valores percentuais de perda de massa de acordo com a faixa de temperatura.

Amostra	Intervalo de Temperatura	Perda de massa (%)
<b>Concentração: 0,05 g/mL</b>	80 – 200 °C	18%
	200 – 380 °C	25%
	380 – 500 °C	10%
<b>Concentração: 0,8 g/mL</b>	50 – 150 °C	11%
	150 – 390 °C	37%
	390 – 500 °C	6%
<b>pH 2</b>	50 – 150 °C	5%
	150 – 380 °C	32%
	380 – 500 °C	5%
<b>pH 7</b>	50 – 160 °C	4%
	160 – 370 °C	33%
	370 – 500 °C	5%
<b>pH 9</b>	80 – 200 °C	15%
	200 – 380 °C	20%
	380 – 500 °C	5%

A partir dos resultados de DTA/TG foram realizados vários tratamentos térmicos com os xerogéis produzidos, onde a temperatura de calcinação foi variada de acordo com a faixa de temperatura do segundo pico exotérmico (Região 3) da curva de DTA. Já o tempo de patamar foi definido a partir de dados da literatura utilizados para a produção do material em estudo.

#### 4.3 Difratometria de Raios X em função da concentração da solução inicial e da temperatura de síntese

A fim de complementar as análises de DTA/TG foram realizadas medidas de difração de raios X das amostras calcinadas em diferentes temperaturas. Esta técnica foi empregada na identificação da fase cristalina obtida após a variação dos diferentes parâmetros de síntese.

Na Figura 4.6 são apresentados os padrões de difração para a amostra preparada na concentração de 0,8g/mL calcinada nas temperaturas de 300, 400, 450 e 600 °C com tempo de patamar em 5 horas. Os padrões obtidos foram comparados com os dados da ficha cristalográfica 41-1105 do ICDD, que corresponde a fase cúbica do óxido de ítrio. Nesta análise foi possível observar a formação da fase cristalina desejada a uma temperatura de 450°C, o que está de acordo com os indícios apresentados na curva de DTA/TG em relação a cristalização do material. Essa temperatura de cristalização está abaixo dos valores relatados na literatura para outras metodologias de síntese convencionais como síntese de estado sólido (1300 °C) e por precursores pliméricos (600 °C) (DUBEY; KAUR; AGRAWAL, 2015; JUNG; JANG; LEE, 2011; LIN; ZHANG; LIN, 2009), para amostras produzidas por outros métodos de síntese. Para temperaturas de 300 e 400°C observa-se que não houve formação de fase cristalina desejada. Então, foi estabelecida a menor temperatura para cristalização em 450°C, e com isso realizou-se o tratamento térmico das demais amostras em diferentes concentrações na temperatura definida.

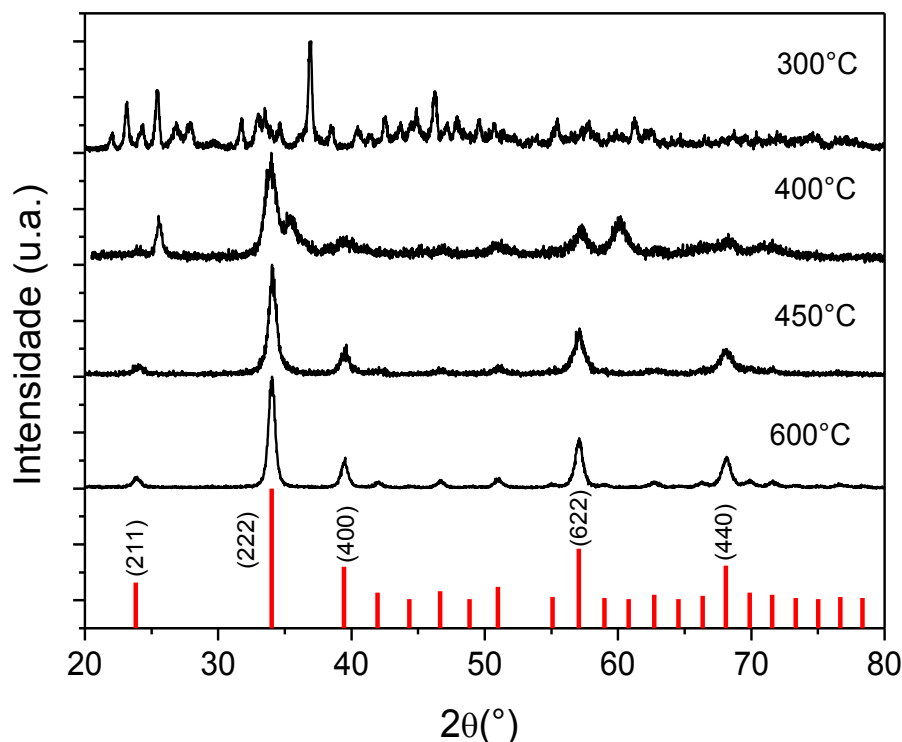


Figura 4.6: Padrões de difração de amostras produzidas com concentração inicial de 0,8g/mL e calcinados a 300, 400, 450 e 600 °C por 5 horas.

A Figura 4.6 ilustra os difratogramas obtidos para todas as amostras sintetizadas com variação da concentração da solução inicial, onde variou-se o volume da água de rio e, conseqüentemente, a quantidade de MON. Estas amostras foram calcinadas em 450°C durante 5 horas. Na análise destes difratogramas verifica-se a formação da fase cristalina para todas as concentrações testadas, de modo que pode-se constatar que a concentração não influenciou de forma significativa na cristalização do material. No entanto, este resultado demonstra a boa capacidade de complexação da MON e além disso, indica ser viável uma produção em larga escala utilizando-se pouca quantidade de água contendo este tipo de matéria orgânica. Este aspecto representa uma vantagem em relação a métodos tradicionais pois estes geralmente requerem grandes quantidades de reagentes para produção de poucas quantidades de material, tornando limitada uma produção em larga escala (CUNHA; ROMAO; MACEDO, 2014).

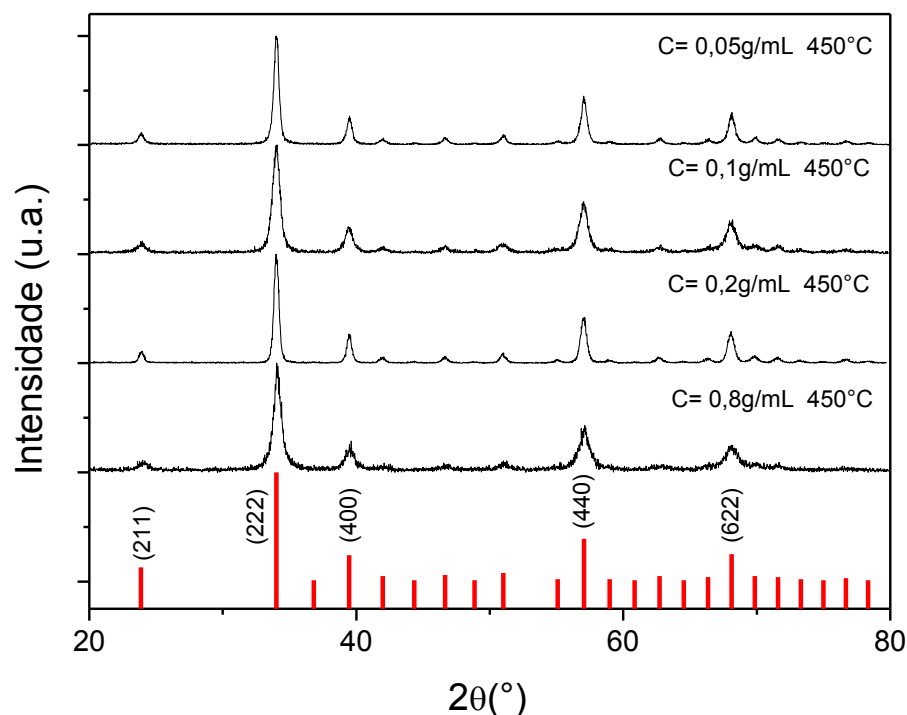


Figura 4.7: Padrões de difração dos pós de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  puros produzidos em diferentes concentrações da solução inicial e calcinados a  $450^\circ\text{C}$  por 5 horas.

A Figura 4.8 ilustra uma análise comparativa dos difratogramas onde foi possível verificar que a concentração de  $0,1\text{g/mL}$  demonstrou ser a mais adequada, uma vez que a amostra produzida com essa concentração apresentou picos de difração mais intensos, indicando uma maior cristalinidade da amostra. Dessa forma, a concentração de  $0,1\text{ g/mL}$  foi estabelecida como sendo a mais adequada para a condução dos experimentos subsequentes.

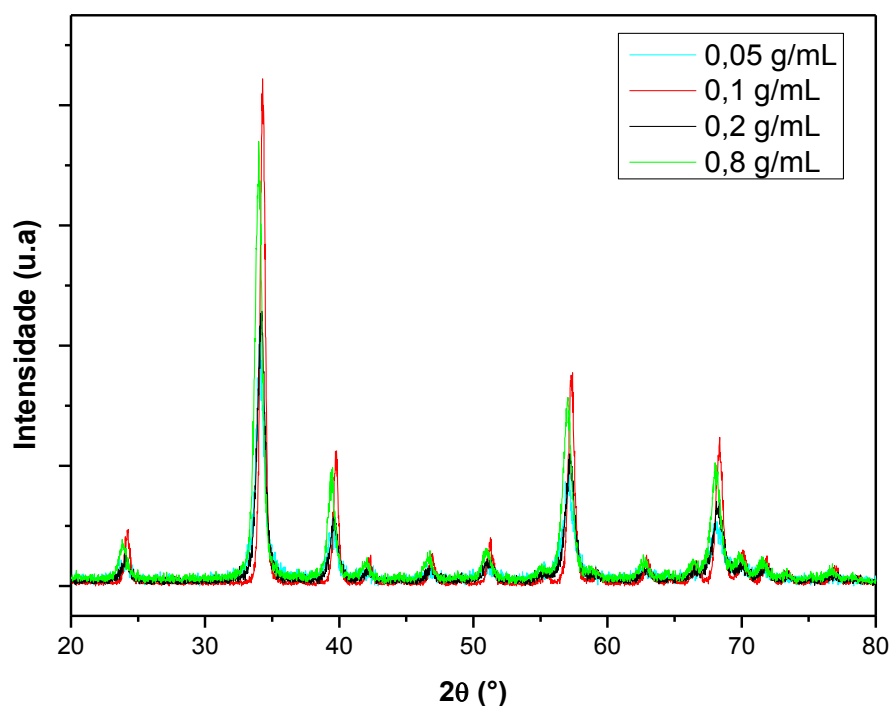


Figura 4.8: Análise comparativa dos padrões de difração dos pós de  $Y_2O_3$  puros produzidos em diferentes concentrações da solução inicial e calcinados a 450 °C por 5 horas.

#### 4.4 Difratometria de Raios X em função do pH inicial

Após a análise da influência da concentração, realizou-se o estudo da influência do pH da solução inicial. Foram preparadas amostras em cinco valores de pH ( 2.0, sem controle de pH, 7.0, 9.0 e 10.0) incluindo aquele onde o valor do pH não foi alterado. As figuras 4.9, 4.10 e 4.11 apresentam os padrões de difração para amostra de pH = 2.0, 7.0 e 9.0 calcinadas a 400°C e 450°C. Observa-se que para temperaturas abaixo de 450 °C os padrões de difração apresentam picos característicos do  $Y_2O_3$ , porém acompanhados de picos secundários, os quais foram indentificados como sendo correspondentes a fase do hidróxido de ítro  $Y(OH)$ . Isto indica que essa temperatura não foi suficiente para a cristalização completa do material, de modo que a fase única da ítria foi obtida apenas em 450 °C para todos os valores de pH testados demonstrando que o ajuste de pH não influenciou de forma significativa na tempertura de cristalização do  $Y_2O_3$ .

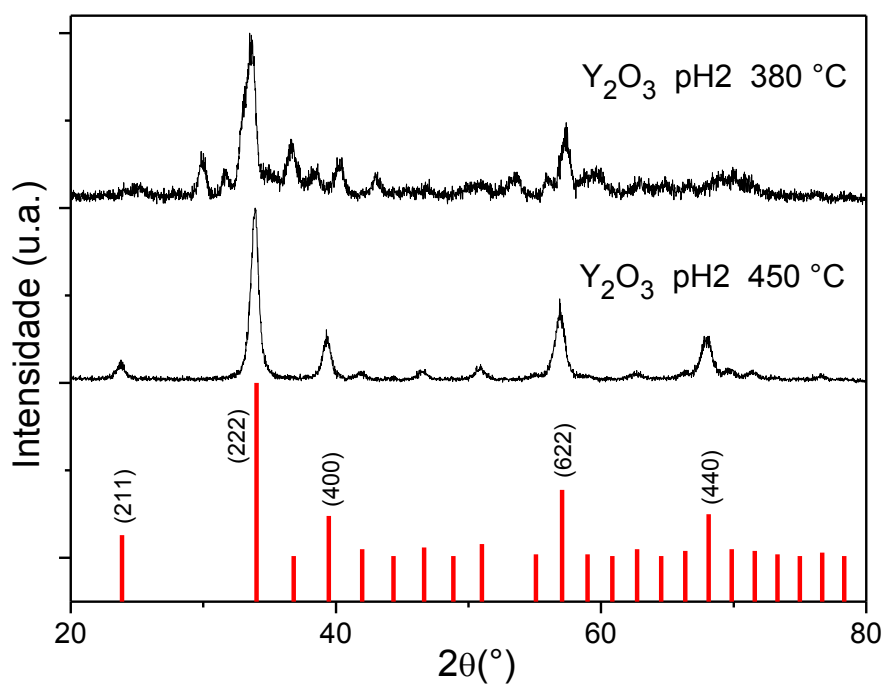


Figura 4.9: Padrões de difração dos pós de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  puros produzidos com pH = 2.0 e calcinados a 380 e 450 °C por 5 horas.

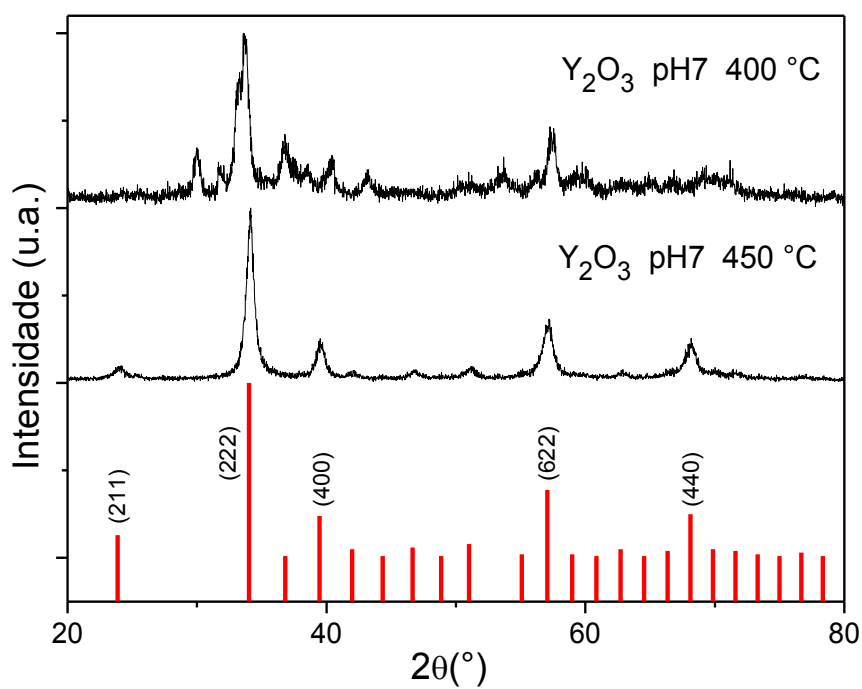


Figura 4.10: Padrões de difração dos pós de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  puros produzidos com pH = 7.0 e calcinados a 400 e 450 °C por 5 horas.



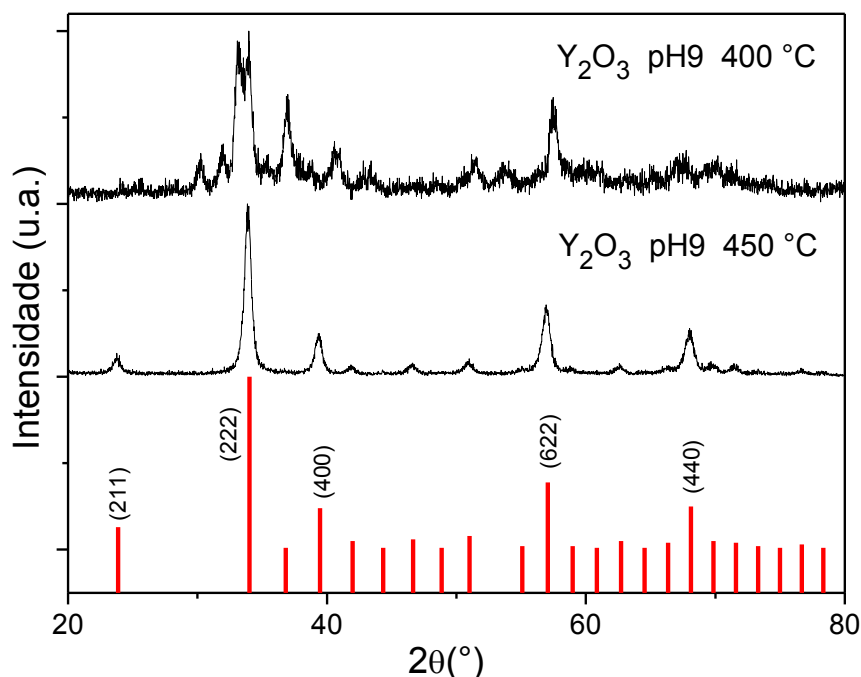


Figura 4.11: Padrões de difração dos pós de  $Y_2O_3$  puros produzidos com  $pH = 9.0$  e calcinados a 400 e 450 °C por 5 horas.

A figura 4.12 ilustra todos os padrões de difração das amostras com controle de pH submetidas ao tratamento térmico na temperatura de 450°C. Novamente constata-se que não houve formação de fases secundárias para essa temperatura de calcinação. Comparando cada padrão de difração pode-se observar um leve estreitamento dos picos de difração mais intensos a medida que se aumenta o valor do pH. Essa característica pode representar um aumento no tamanho do cristalito obtido. Sendo assim, o valor do tamanho de cristalito foi calculado através da fórmula de Scherrer considerando-se a largura a meia altura dos picos de difração. Os tamanhos estimados de cristalito para cada um dos valores de pH estudado foram calculados utilizando-se os picos mais intensos dos difratogramas, os quais estão associados aos planos cristalinos (222), (400), (440) e (622). Foram obtidos tamanhos entre aproximadamente 14 a 23 nm, sendo o maior valor referente a amostra preparada em  $pH = 10$ , o que reforça a hipótese de que aumentando-se o valor do pH é possível obter maiores tamanhos de cristalito.

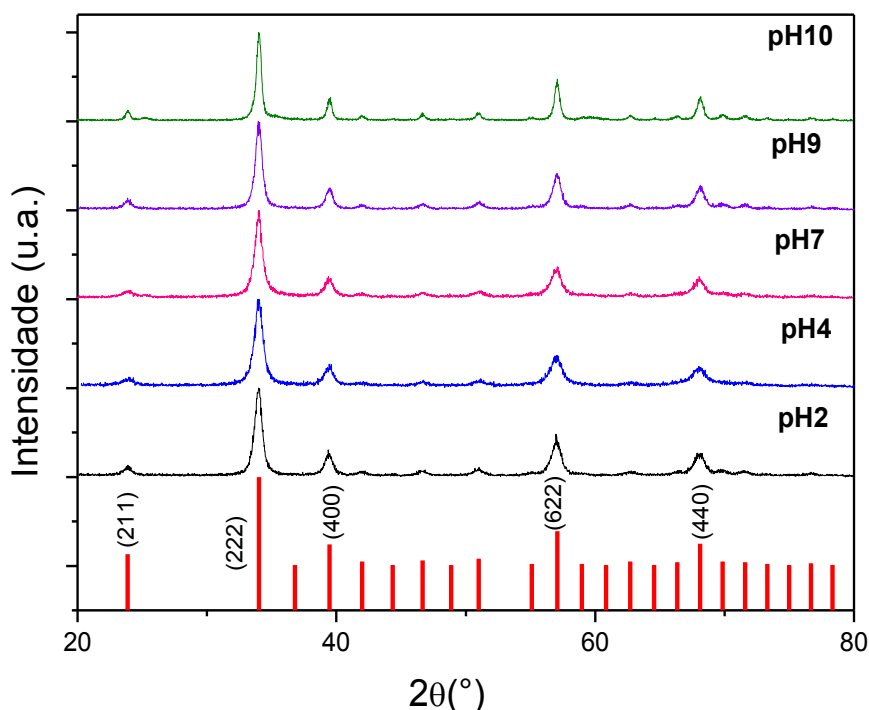


Figura 4.12: Padrões de difração dos pós de  $Y_2O_3$  puros produzidos com diferentes valores de pH e calcinados a 450 °C por 5 horas.

#### 4.5 Difractometria de Raios X das amostras dopadas com diferentes concentrações de $Nd^{3+}$

As amostras de  $Y_2O_3$  dopadas com neodímio foram produzidas na concentração de 0,1g/mL e sem controle de pH, uma vez que essas condições se mostraram adequadas para produção de nanocristais com fase única. A menor temperatura de tratamento térmico foi definida em 450°C, porém também realizaram-se calcinações em 700°C e 1000°C com o intuito de se obter amostras com diferentes tamanhos de cristalito. Essas amostras foram utilizadas no estudo da influência do tamanho das partícula sobre as emissões fluorescentes, que serão apresentadas nas seções posteriores.

As Figuras 4.13 a 4.16 ilustram os padrões de difração dos pós de  $Y_2O_3$  dopados com 0,5, 1, 2 e 3 % em mol de  $Nd^{3+}$  calcinados a 450, 700 e 1000 °C. Todas as amostras apresentaram fase única, identificadas pela ficha cristalográfica

41-1105 correspondente à estrutura cúbica da ítria. Não se observaram fases adicionais devido à presença do dopante, podendo-se concluir que ele foi adequadamente incorporado na matriz hospedeira do  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Por similaridade de raio iônico e igualdade de valência, espera-se que o  $\text{Nd}^{3+}$  ocupe o sítio do  $\text{Y}^{3+}$  nessa estrutura.

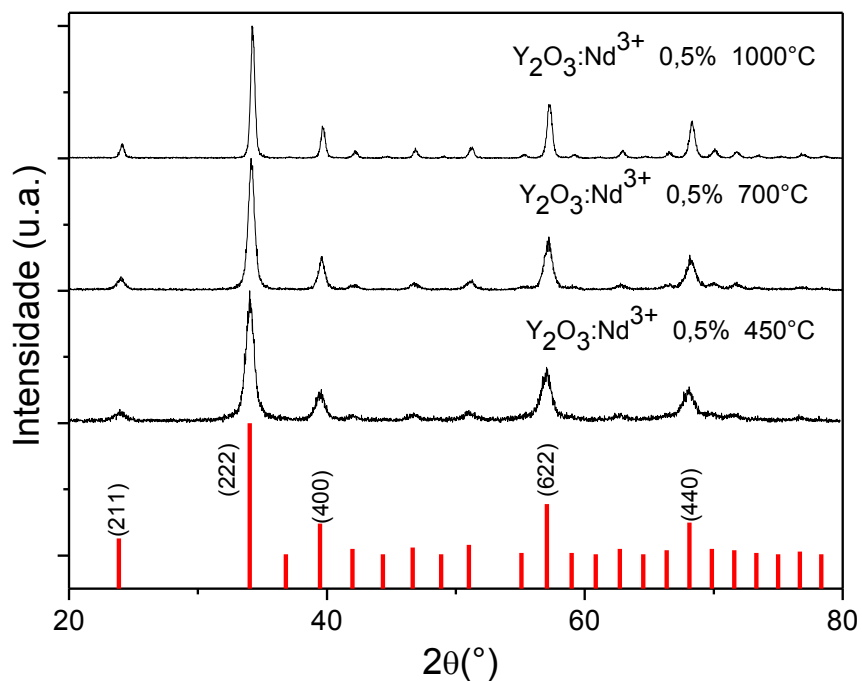


Figura 4.13: Padrões de difração dos pós de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$  produzidos com 0,5% de Neodímio e calcinados a 450, 700 e 1000 °C por 5 horas.

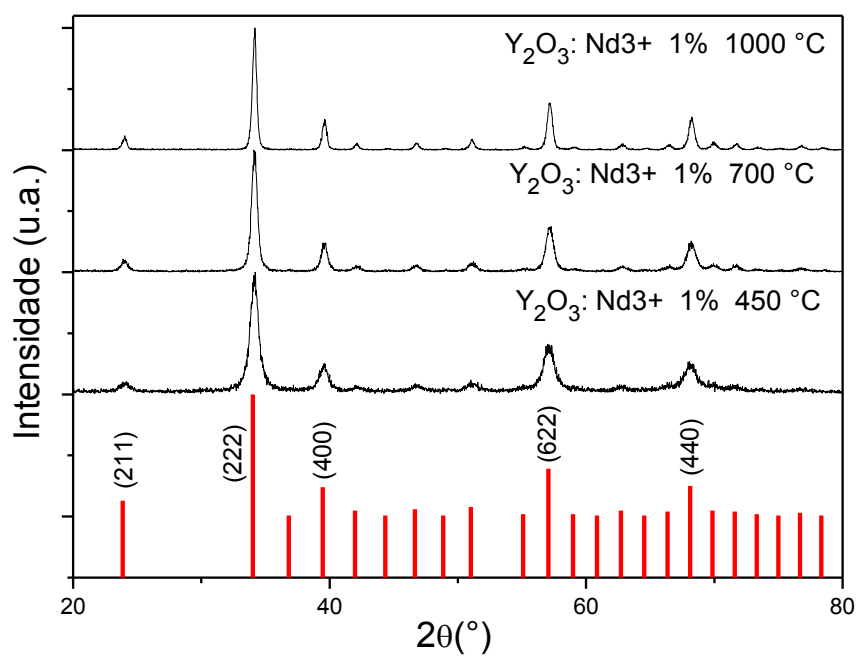


Figura 4.14: Padrões de difração dos pós de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Nd<sup>3+</sup> produzidos com 1% de Neodímio e calcinados a 450, 700 e 1000 °C por 5 horas.

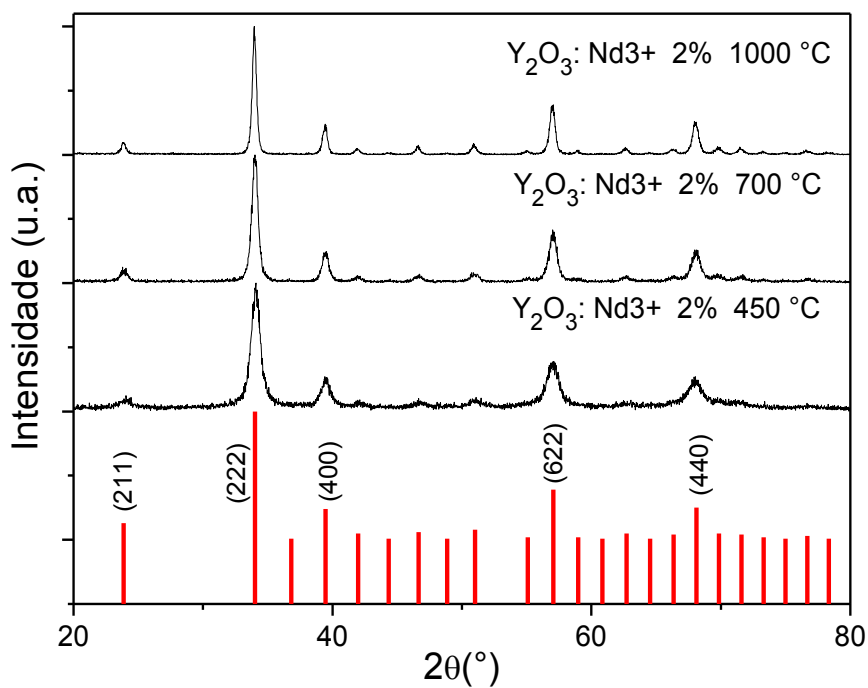


Figura 4.15: Padrões de difração dos pós de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Nd<sup>3+</sup> produzidos com 2% de Neodímio e calcinados a 450, 700 e 1000 °C por 5 horas.

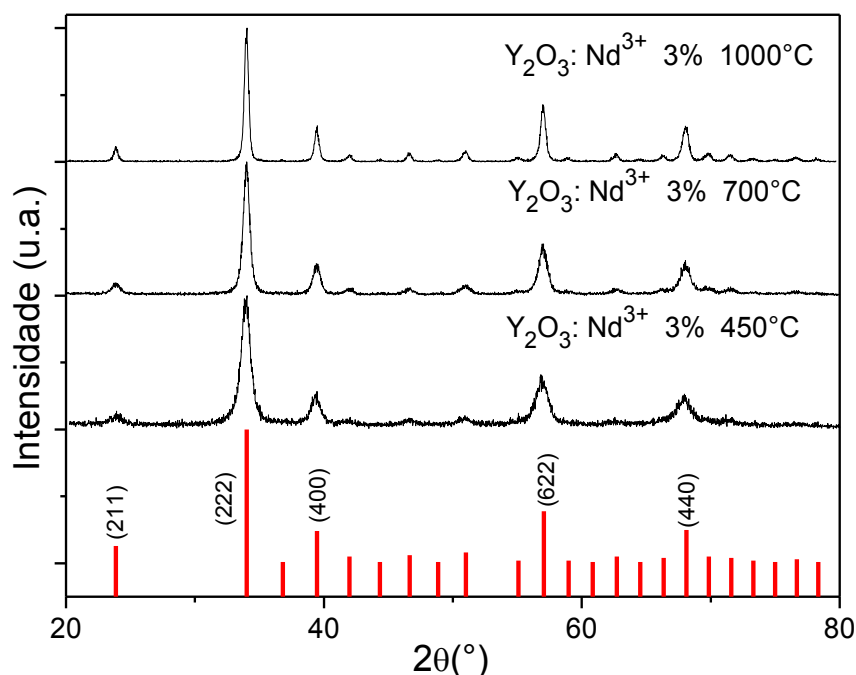


Figura 4.16: Padrões de difração dos pós de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$  produzidos com 2% de Neodímio e calcinados a 450, 700 e 1000 °C por 5 horas.

Outro ponto a ser destacado é que com o aumento da temperatura de tratamento térmico observa-se o estreitamento dos picos de difração, o que pode estar relacionado ao aumento no tamanho de cristalitos nas amostras. Dessa forma, utilizou-se novamente a equação de Scherrer para estimar o tamanho médio de cristalito de todas as amostras dopadas, através da largura meia altura dos picos mais intensos dos difratogramas. A Tabela 4.1 apresenta os valores dos tamanhos de cristalito obtidos de acordo com a temperatura de calcinação para as diferentes concentrações de  $\text{Nd}^{3+}$ . Como pode ser observado os tamanhos estimados foram claramente dependentes da temperatura de calcinação e ficaram entre 10 nm e 25 nm, sendo o menor e o maior valor correspondentes as temperaturas de 450 e 1000 °C, respectivamente. A fim de confirmar estas estimativas em relação ao tamanho médio das partículas produzidas foram realizadas medidas de microscopia, as quais serão apresentadas mais adiante.

*Tabela 4.4: Tamanho de cristalito calculado através da equação de Scherrer para o  $Y_2O_3:Nd^{3+}$  em diferentes concentrações de Neodímio e temperatura de calcinação.*

<b>Amostra</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Tamanho de Cristalito (nm)</b>
<b>0,5% de Neodímio</b>	450 °C	12
	700 °C	15
	1000 °C	24
<b>1% de Neodímio</b>	450 °C	12
	700 °C	16
	1000 °C	24
<b>2% de Neodímio</b>	450 °C	10
	700 °C	16
	1000 °C	24
<b>3% de Neodímio</b>	450 °C	10
	700 °C	15
	1000 °C	25

#### 4.6 Análise da composição química das amostras de $Y_2O_3:Nd^{3+}$ por espectroscopia de infravermelho

A Figura 4.15 apresenta os resultados de FTIR das amostras dopadas com  $Nd^{3+}$  na concentração de 1% e calcinadas a 450, 700 e 1000 °C. Esta técnica foi empregada para caracterizar os modos vibracionais dos grupamentos moleculares presentes nas amostras calcinadas em 450, 700 e 1000 °C, nas quais já se verificou a presença de fase cristalina única. Verifica-se em todos os espectros obtidos uma banda larga de absorção em torno de  $3450\text{ cm}^{-1}$ , a qual está relacionada as vibrações de estiramento e flexão dos grupos OH, possivelmente adsorvidos na superfície das partículas (GHADERI et al., 2016; SHIVARAMU et al., 2015; ZHANG et al., 2016). De acordo com DUBEY et al. (2014), isto é típico na maioria dos nanomateriais, uma vez que sua elevada área de superfície resulta em adsorção significativa do vapor de água provindo da atmosfera. A intensidade dessa

banda é menor para amostras calcinadas em maiores temperaturas, indicando a redução da área superficial e, conseqüentemente, do número de hidroxilas adsorvidas. Observa-se também, a presença de duas bandas em 1380 e 1530  $\text{cm}^{-1}$  que estão associadas aos modos de estiramento assimétrico das ligações C-O. O registro dos grupos CO nas curvas de FTIR das amostras indica a presença da matéria orgânica remanescente da etapa de síntese. Observa-se que a intensidade das bandas CO também diminuem com o aumento da temperatura, devido à degradação da matéria orgânica durante o tratamento térmico. Por fim, as bandas de absorção observadas em, aproximadamente, 550  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de estiramento das ligações Y-O (GHADERI et al., 2016; ZHANG et al., 2016). Pode-se constatar que a intensidade dessas bandas aumenta com a temperatura, devido ao aumento da cristalinidade do material.

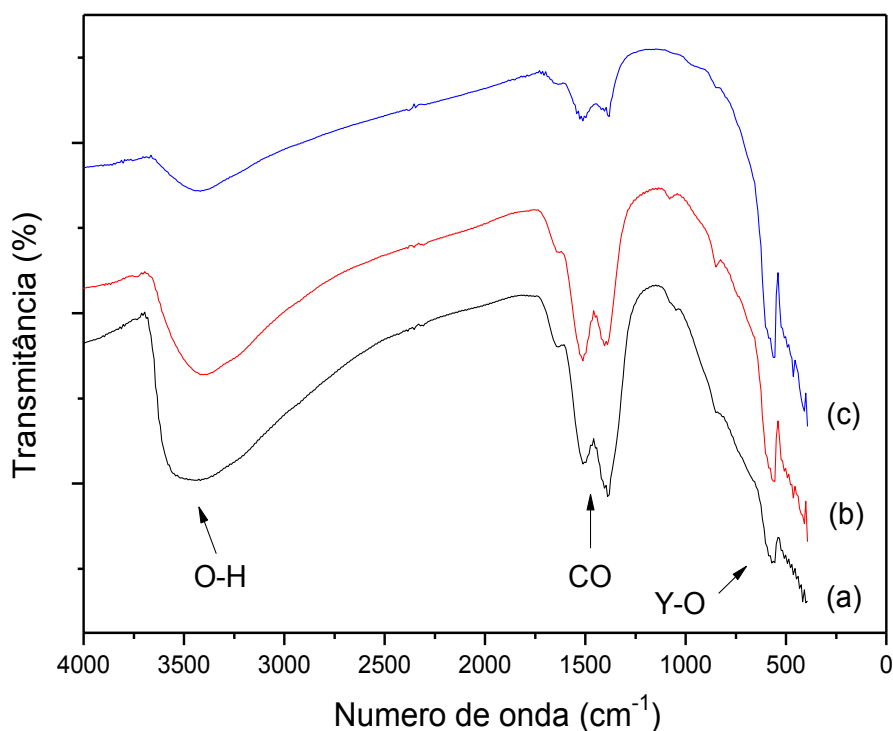


Figura 4.17: Espectros de FTIR das amostras de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$  calcinadas em 450 (a), 700 (b) e 1000 °C (c) por 5 horas.

#### 4.7 Dependência da microestrutura com a temperatura de calcinação

Com o intuito de determinar a morfologia e estimar o tamanho das partículas produzidas, foram realizadas imagens de microscopia eletrônica das amostras dopadas com neodímio. Na figura 4.18 (a–d) são apresentadas imagens da amostra preparada na concentração de 3% de  $\text{Nd}^{3+}$  calcinadas a  $1000^{\circ}\text{C}$ . Nestas micrografias, pode-se observar que as partículas produzidas apresentam uma forte tendência a aglomerar-se formando finas placas com formato lamelar arranjadas uma sobre as outras, não demonstrando formato e tamanhos uniformes. Este comportamento é atípico para este material, uma vez que varios trabalhos na literatura relatam apenas a morfologia esférica para partículas de ítria (BILIR; OZEN; BARTOLO, 2015; SUN et al., 2015; ZHANG et al., 2016). Nas figuras 4.18 (b e d), que correspondem a mesma amostra mencionada acima, observa-se a formação de um aglomerado de partículas na dimensão de aproximadamente  $1\mu\text{m}$ . As partículas que constituem este aglomerado possuem formato aproximadamente esférico com distribuição de tamanhos em torno de  $100\text{ nm}$ .



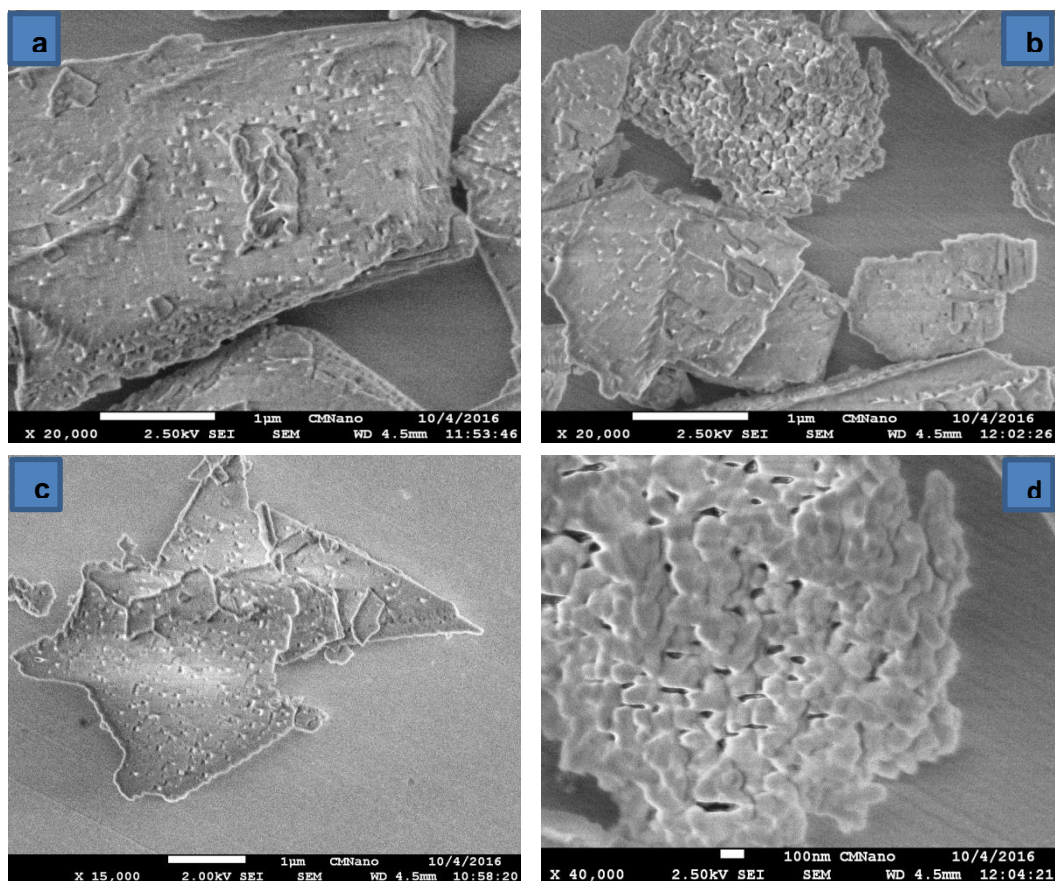


Figura 4.18: Micrografias da amostra de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$  produzido com 3% de Neodímio e calcinada a 1000 °C por 5 horas.

A figura 4.19 (a–d) apresenta as micrografias do  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopado com 3% de Neodímio e calcinado na temperatura de 450°C. Nestas imagens é possível visualizar um comportamento semelhante ao descrito anteriormente. No entanto, para esta temperatura observou-se também de forma precisa a presença de partículas de formato esférico e pouco aglomeradas.

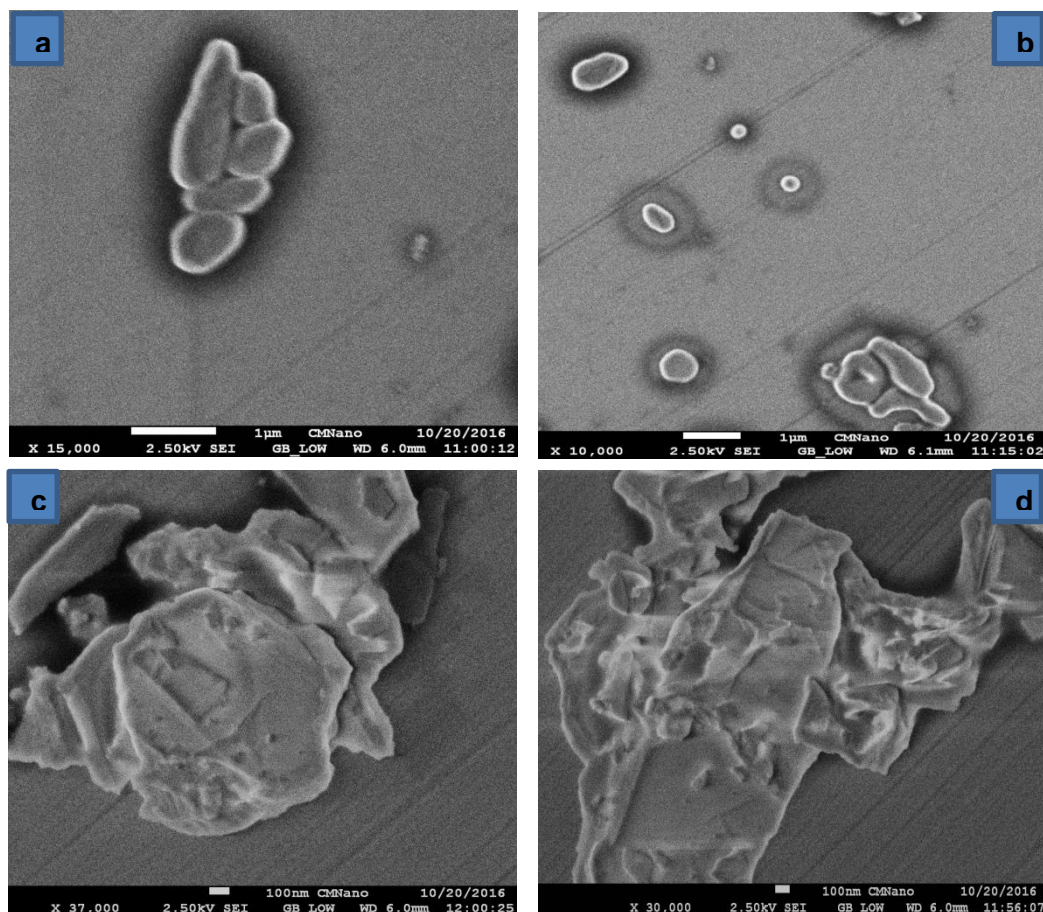


Figura 4.19: Micrografias da amostra de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$  produzido com 3% de Neodímio e calcinada a 450 °C por 5 horas.

## 4.8 Caracterização Óptica

### 4.8.1 Fotoluminescência

Na etapa de caracterização óptica foram realizadas medidas de fotoluminescência das amostras dopadas com neodímio. A literatura relata que amostras puras de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  não possuem luminescência intrínseca. Foram obtidos os espectros de emissão fluorescente para todas as amostras de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$  com o objetivo de investigar a influência da concentração do íon dopante e do tamanho de partícula na fluorescência do material.

Na Figura 4.20 são apresentados os espectros de emissão das amostras produzidas com concentração de  $\text{Nd}^{3+}$  de 1 mol% e calcinadas nas temperaturas de 450, 700 e 1000 °C. Observa-se em todos os espectros, a presença de dois grupos

de linhas de emissão, os quais estão associados às transições radiativas  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$  e  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ , como indicado no gráfico. Estas emissões são típicas do  $Nd^{3+}$ , e coincidem com relatos na literatura para amostras de  $Y_2O_3:Nd^{3+}$  (BILIR; OZEN; BARTOLO, 2015; WANG; ZHANG; BAI, 2014). A transição  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$  é de alto interesse tecnológico e tem sido amplamente aplicada no desenvolvimento de lasers de alta potência (KODAIRA et al., 2011). Devido à limitação de ganho espectral na região do Infravermelho do equipamento utilizado nas medidas, esta transição apresentou-se menos intensa do que o esperado. No entanto, foi possível identificá-la em todos os espectros obtidos nas diferentes condições experimentais. A emissão de maior intensidade situa-se em torno de 890 nm, e corresponde à transição  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{9/2}$ . Pode-se observar que não houve alteração nas posições dos picos de emissão para todas as amostras.

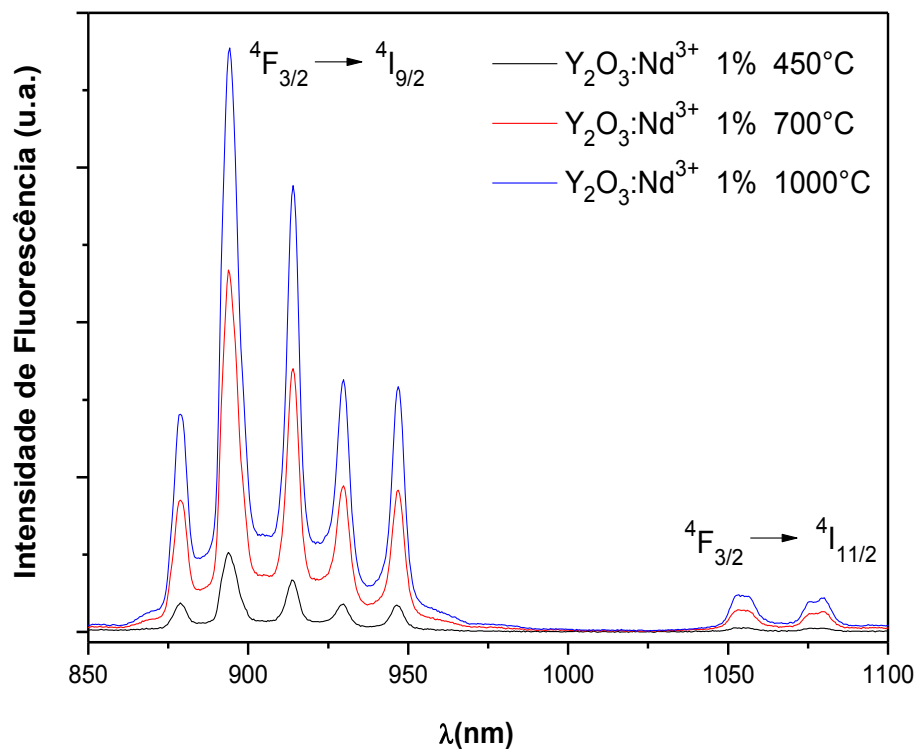


Figura 4.20: Espectros de emissão fluorescentes das amostras de  $Y_2O_3$  dopadas com 1%  $Nd^{3+}$  calcinadas em 450, 700 e 1000 °C

A Figura 4.21 apresenta a relação entre a intensidade da fluorescência em função da concentração dopante e da temperatura de calcinação das amostras.

Nesta análise, pode-se observar que a intensidade dos picos de emissão apresentaram comportamentos distintos de acordo com a concentração de neodímio. Verifica-se que a intensidade das emissões é praticamente igual para as concentrações de 0,5 e 1% nas amostras tratadas a 450 e 1000 °C. Por outro lado, para as amostras tratadas em 700 °C verifica-se claramente que a maior intensidade nas linhas de emissão corresponde àquelas preparadas com 1% do íon dopante. WANG et al., (2014), investigaram a emissão de nano pós de  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$  com diferentes concentrações de  $\text{Nd}^{3+}$ , e constatando que a maior intensidade luminescente foi obtida em amostras com 2% de neodímio. No presente estudo, constatou-se que a maior intensidade de fluorescência foi apresentada pelas amostras com menores concentrações de  $\text{Nd}^{3+}$  (0,5 e 1% de neodímio). Para as concentrações de 2 e 3% de  $\text{Nd}^{3+}$  observa-se que a intensidade luminescente diminui gradativamente, sendo este comportamento verificado para todas as amostras. A redução da intensidade nas emissões com o aumento da concentração é reportado por vários autores (BILIR; OZEN; BARTOLO, 2015; HOU et al., 2011; WANG; ZHANG; BAI, 2014). Este comportamento ocorre devido a uma série de processos físicos que envolvem transferências de energia, os quais serão descritos mais adiante.

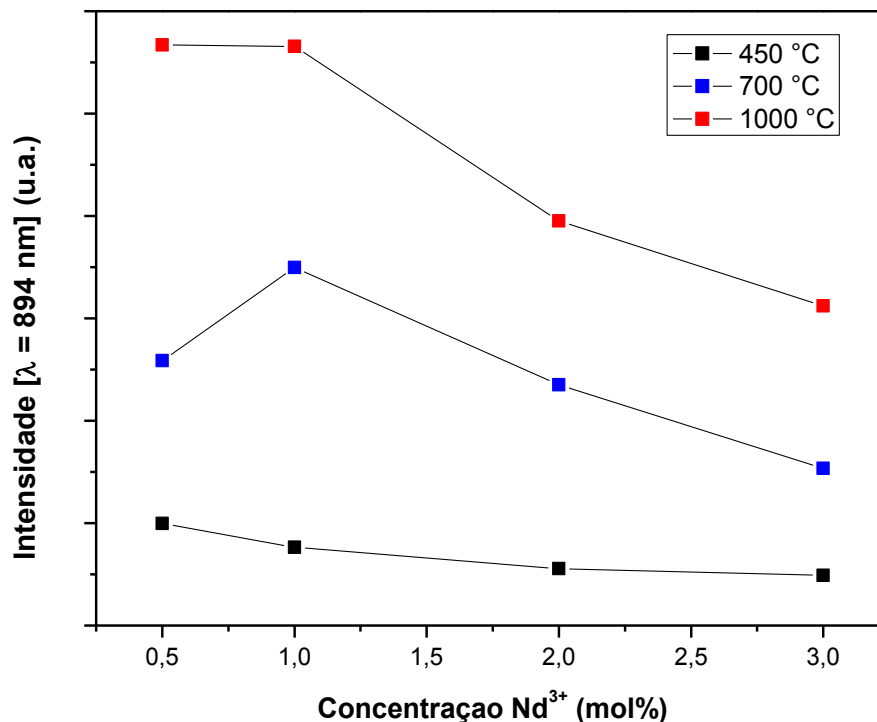


Figura 4.21: Intensidade das emissões fluorescente em função da temperatura e concentração dopante para as amostras de  $Y_2O_3:Nd^{3+}$

O comportamento da emissão de sistemas fluorescentes em função da concentração obedece a um determinado limite. Dentro deste limite, o aumento da concentração do dopante representa uma melhora na intensidade das emissões. No entanto, para além deste limite, pode haver o efeito inverso, ou seja, ocorrerá a supressão da fluorescência (BILIR; OZEN; BARTOLO, 2015). Existem diversos fatores que ocasionam a supressão da fluorescência, os quais estão associados basicamente à distância entre os íons, sendo esta dependente da concentração do dopante no material hospedeiro. O aumento da concentração dopante na matriz cristalina representa a redução da distância entre os íons emissores, e este fator, por sua vez, favorece a ocorrência de processos de transferência de energia não radiativa por interações entre os íons. Entre os mecanismos que envolvem transferência de energia e resultam na supressão da fluorescência destacam-se os processos de relaxação cruzada e migração de excitação, sendo estes comumente reportados por diversos autores (BILIR; OZEN; BARTOLO, 2015; HOU et al., 2011;

WANG; ZHANG; BAI, 2014). A Figura 4.22 apresenta uma ilustração simplificada destes processos. No processo de relaxação cruzada, parte da energia de excitação situada inicialmente em um íon é transferida para outro íon vizinho levando ambos a um nível intermediário, decaindo não radiativamente para o estado fundamental. Por outro lado, na migração de excitação, a energia de excitação inicialmente localizada em um íon é transferida integralmente para o íon vizinho não excitado.

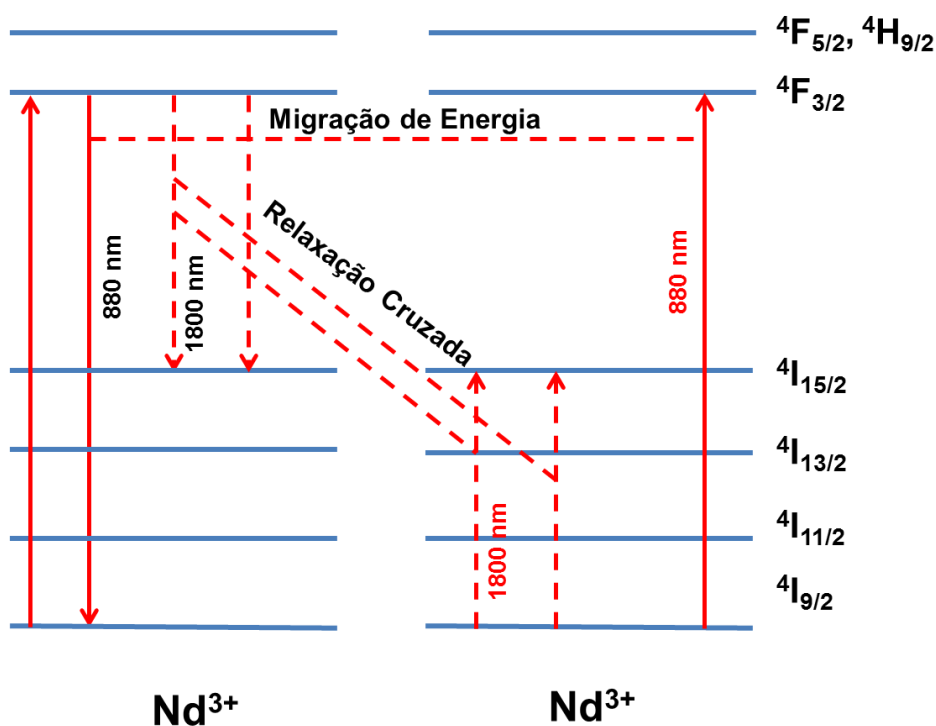


Figura 4.22: Ilustração do diagrama de níveis de energia do  $\text{Nd}^{3+}$  representando os processos de relaxação cruzada e migração de energia (Fonte: Adaptado de GOMES, 2014)

Outra análise realizada a partir da Fig. 4.19 é a dependência da intensidade das emissões fluorescentes com a temperatura de calcinação e, conseqüentemente, com o tamanho dos cristalitos. Levando-se em conta que os tamanhos médios de cristalito determinados foram 10 nm, 15 nm e 25 nm para amostras calcinadas em 450, 700 e 1000 °C (ver seção 4.5) pode-se associar a intensidade luminescente com o tamanho de cristalito na amostra. A maior intensidade nas emissões foi obtida

para amostras tratadas em 1000 °C que possui maiores cristais. Este comportamento é reportado por vários autores, (BOUKERIKI; GUERBOUS, 2014; KHACHATOURIAN et al., 2016), os quais ressaltam que o aumento da eficiência luminescente está ligado a uma maior cristalinidade do material. Por outro lado, as amostras produzidas na temperatura de 450 °C, para a qual se obteve os menores cristalitos, apresentam baixa intensidade luminescente. Neste caso, a redução na intensidade da emissão apresentada também pode estar relacionada a outro mecanismo de supressão fluorescente reportado para nanopartículas (ORLOVSKII et al., 2013; SZPIKOWSKA-SROKA et al., 2015; ZHENG et al., 2015). As partículas de menor tamanho obtidas na temperatura de 450 °C possuem alto teor de grupos moleculares do tipo OH, como pôde ser constatado nos espectros de FTIR (figura 4.15). Estes grupos OH, denominados de hidroxila, são resultantes da etapa de síntese e encontram-se adsorvidos na superfície das partículas. Nestas condições, as hidroxilas representam um canal para supressão da fluorescência devido a proximidade da faixa de energia da transição  $^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  do  $Nd^{3+}$  com a energia vibracional das ligações O-H, o que supostamente leva a ocorrência de transferência de energia dos níveis excitados do íon emissor para os níveis vibracionais do grupo OH resultando em decaimento não radiativo do íon emissor (ORLOVSKII et al., 2013; SZPIKOWSKA-SROKA et al., 2015; ZHENG et al., 2015). Assim sendo, entende-se que a redução das hidroxilas adsorvidas na superfície das partículas pode gerar, conseqüentemente, um aumento na fluorescência em sistemas  $Y_2O_3:Nd^{3+}$ .

A fim de verificar esta hipótese realizou-se um tratamento térmico posterior na amostra de menor tamanho dopada com 1% de  $Nd^{3+}$ . Os pós-cerâmicos foram levados a uma estufa, pré-aquecida, mantida a uma temperatura de 200 °C. A literatura reporta que esta temperatura demonstra ser suficiente para a remoção de parte dos radicais OH, diminuindo sua concentração na superfície das partículas de um determinado material (KHRAISHEH et al., 2005; LIU et al., 2013). Vale ressaltar também que esta temperatura de 200 °C não é suficiente para promover coalescência entre as partículas e, conseqüentemente, aumento de tamanho, o que nos garante comparar amostras com mesmo tamanho de partículas. Assim sendo, neste procedimento, as amostras permaneceram sob constante aquecimento por 24 horas e ao término deste intervalo de tempo, foram colocadas em um dessecador e



levadas imediatamente para a realização de novas medidas de fotoluminescência. Foram obtidos os espectros de emissão da amostra tratada na estufa e também da amostra sem passar por este tratamento, onde se procurou utilizar a mesma quantidade de pó para ambas as amostras, para uma melhor comparação entre as amostras. A Figura 4.23 apresenta os espectros de emissão fluorescente para as amostras mencionadas acima. Nesta análise, foi verificado um aumento de aproximadamente 30% na intensidade da fluorescência para a amostra tratada na estufa. Este aumento pode estar relacionado à diminuição da concentração das hidroxilas adsorvidas na superfície das partículas, indicando a redução do efeito do mecanismo de supressão de fluorescência causada pelos grupos O-H.

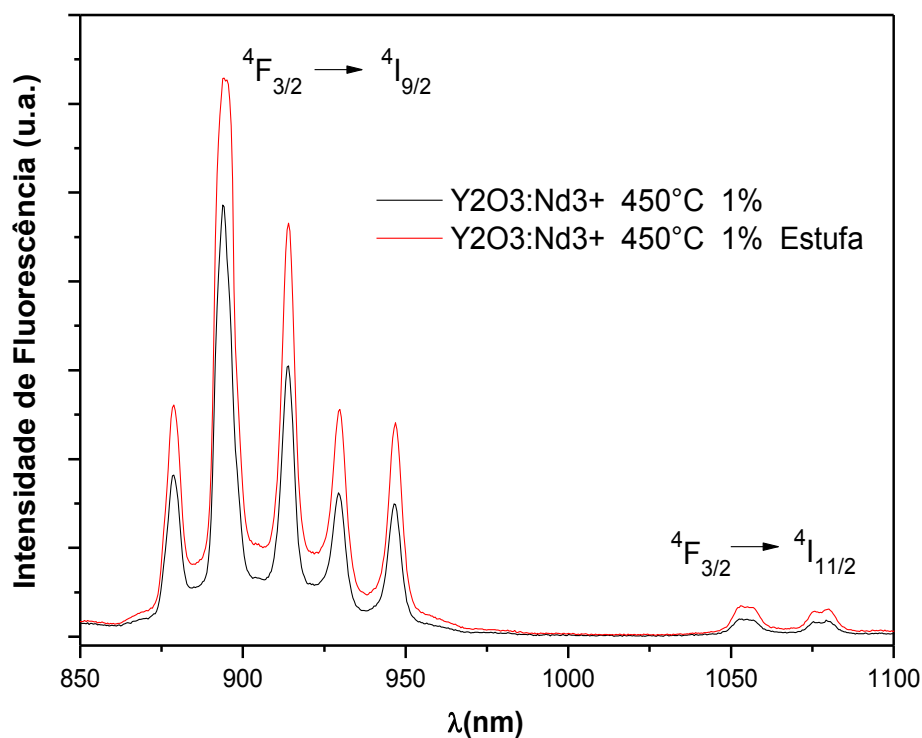


Figura 4.23: Gráfico comparativo entre os espectros de emissão fluorescentes da amostra de  $Y_2O_3$  dopada com 1% de  $Nd^{3+}$  e menor tamanho de cristalito tratada na estufa (curva vermelha) e sem o tratamento (curva preta)

No intuito de complementar os resultados acima e reforçar a hipótese levantada sobre a remoção das hidroxilas adsorvidas nas superfícies das partículas por meio do tratamento térmico a uma temperatura de 200 °C, também foram



realizados ensaios de FTIR com as mesmas amostras. A Figura 4.24 ilustra o comparativo entre os espectros de FTIR obtidos para ambas as amostras. Nesta análise pode-se observar claramente uma redução significativa na banda vibracional do grupo molecular OH, localizado em torno de  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Este resultado, juntamente com as análises de fotoluminescência, mostra que foi possível, através do tratamento térmico a  $200\text{ °C}$ , obter uma melhora na eficiência luminescente das partículas de menor tamanho.

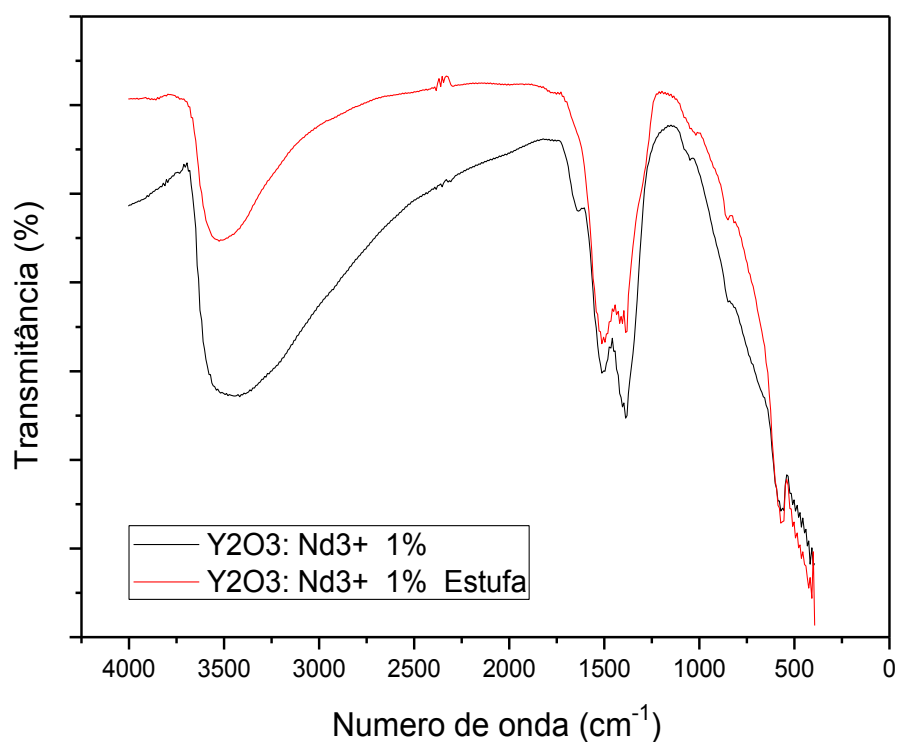


Figura 4.24: Gráfico comparativo entre os espectros de FTIR da amostra de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  dopada com 1% de  $\text{Nd}^{3+}$  e menor tamanho de cristalito tratada na estufa (curva vermelha) e sem o tratamento (curva preta)

## 5 CONCLUSÃO

A rota de síntese proposta no presente trabalho mostrou-se eficiente para a produção de nanopartículas de óxido de ítrio puro e dopado com neodímio. A água coletada tanto na Serra de Itabaina como no rio Vaza-Barris, foram adequadas para a produção do material em estudo, demonstrando que esta nova rota de síntese é reprodutível. A menor temperatura de cristalização conseguida nesta síntese foi de 450 °C. A variação da concentração da solução inicial não influenciou na estrutura cristalina obtida. No entanto, o estudo da concentração em que se empregou pouca quantidade de água indica que pequenas quantidades de MON são o bastante para a produção do material, demonstrando a grande capacidade complexante da MON. O estudo da variação de pH permitiu concluir que este parâmetro não influenciou de forma significativa na formação da fase cristalina. Através das análises de Microscopia Eletrônica pode-se observar que as partículas apresentaram uma tendência a aglomerar-se formando finas placas arranjadas uma sobre as outras. Porém também foram observadas partículas com formato aproximadamente esférico e tamanho abaixo de 100 nm. No entanto, é importante ressaltar que não foi possível a realização de um estudo estatístico quanto ao tamanho de partícula, o que deve ser um dos desafios para trabalhos futuros. As medidas de fotoluminescência das amostras dopadas com neodímio revelaram espectros de emissão com picos estreitos, bem definidos associados a transições eletrônicas típicas do íon dopante. As amostras produzidas com 0,5 e 1% de  $\text{Nd}^{3+}$  com tamanhos entre 12 e 24 nm, apresentaram forte semelhança quanto a eficiência luminescente. No entanto, para concentrações superiores (2 e 3% de neodímio) o processo de supressão fluorescente ficou evidente, devido aos fenômenos de relaxação cruzada e migração de excitação. Nas amostras com menores tamanhos de cristalito, onde se observou a presença de grupos OH adsorvidos nas superfícies das partículas, a intensidade das emissões foram reduzidas, devido à ocorrência de transferência de energia dos íons ativadores no estado excitado para os níveis vibracionais dos grupos OH. O tratamento realizado na estufa para estas amostras mostrou-se relevante, uma vez que a amostra tratada apresentou emissões mais intensas em comparação àquela sem o tratamento, devido a redução dos grupos OH adsorvidos nas partículas, o que foi confirmado nos espectros de FTIR.

Este ponto é visto como um grande diferencial do presente trabalho pois possibilitou a otimização da eficiência luminescente em nanopartículas de menores tamanhos.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACIKGOZ, S. et al. Photoinduced electron transfer mechanism between green fluorescent protein molecules and metal oxide nanoparticles. **Ceramics International**, v.40, p.2943–2951, 2014.

AHMADI, M. et al. Analytica Chimica Acta Nanomaterials as sorbents for sample preparation in bioanalysis : A review. **Analytica Chimica Acta**, 2016.

ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v.25, n.5, p.835–841, 2002.

ANANDAN, K.; RAJENDRAN, V. Materials Science in Semiconductor Processing Morphological and size effects of NiO nanoparticles via solvothermal process and their optical properties. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.14, p.43–47, 2011.

ANDRIAMIADAMANANA, C. et al. Erbium-doped yttria thin films prepared by metal organic decomposition for up-conversion. **Thin Solid Films**, v.537, p.42–48, 2013.

ATWOOD, D. A. “**The rare earth elements, fundamentals and applications**”, John Wiley & Sons, West Sussex, 2012.

BAFROOEI, H. B.; EBADZADEH, T.; MAJIDIAN, H. Microwave synthesis and sintering of forsterite nanopowder produced by high energy ball milling. **Ceramics International**, v.40, p.2869–2876, 2014.

BAK, S.; KIM, D.; LEE, H. Graphene quantum dots and their possible energy applications : A review. **Current Applied Physics**, v.16, p.1192–1201, 2016.

BEGUM, A. N. et al. Biointerfaces Biogenic synthesis of Au and Ag nanoparticles using aqueous solutions of Black Tea leaf extracts. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.71, p.113–118, 2009.

BHATTACHARJEE, A. et al. Amino acid mediated synthesis of luminescent SnO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.22, p.138–146, 2015.

BILIR, G.; OZEN, G.; BARTOLO, B. DI. Synthesis and spectral characterization of

yttrium oxide nano-powders doped with  $\text{Nd}^{3+}$  ions with a large range of concentrations. **Optical Materials**, v.42, p.281–286, 2015.

BOUKERIKI, A.; GUERBOUS, L. Annealing effects on structural and luminescence properties of red  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanophosphors prepared by sol–gel method. **Journal of Luminescence**, v.145, p.148–153, 2014.

BRINKER, C. J. & SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego, Academic Press, INC, 1990.

BUFFLE, J. **Complexation reactions in aquatic systems. An analytical approach**. New York, Ellis Horwood, 1990.

CHEN, H. et al. Gold nanorods and their plasmonic properties. **Catalysis Communications**, v.42, p.2679–2724, 2013.

CHEN, Z. et al. The shape-specific photocatalytic efficiency of quantum size  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. **Chem. Soc. Rev.**, v.21, p.1–4, 2012.

CONTRERAS, J. E.; RODRIGUEZ, E. A.; TAHA-TIJERINA, J. Nanotechnology applications for electrical transformers—A review. **Electric Power Systems Research**, v.143, p.573–584, 2017.

COTTON, S., Lanthanide and Actinide Chemistry, John Wiley & Sons, UK (2006).

CULLITY, B. D., Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts, USA (1956).

CUNHA, G. C.; ROMAO, L.; MACEDO, Z. S. Production of alpha-alumina nanoparticles using aquatic humic substances. **Powder Technology**, v.254, p.344–351, 2014.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras Materiais**. EDIPUCRS, 2007

DUBEY, V. et al. Infrared spectroscopy and upconversion luminescence behaviour of erbium doped yttrium (III) oxide phosphor. **Infrared Physics & Technology**, v.67, p.537–541, 2014.

DUBEY, V.; KAUR, J.; AGRAWAL, S. Effect of europium concentration on photoluminescence and thermoluminescence behavior of  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  phosphor.

**Research on Chemical Intermediates**, v.41, p.4727–4739, 2015.

EGUILUZ, K. I. B. et al. Wet chemical synthesis of rare earth-doped barium titanate nanoparticles. **J. Mater. Sci.**, v.51, p.4709–4727, 2016.

EISBERG, R., RESNICK, R. “**Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas**”, 23th tiragem, Elsevier, 1979.

FERNANDÉZ-GARCIA, M.; RODRIGUEZ, J. A. **SYNTHESIS, PROPERTIES, AND APPLICATIONS OF OXIDE NANOMATERIALS**. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007.

FERREIRA, A. J.; CORDEIRO, C. R.; CEMLYN-JONES, J. Nanoparticles , nanotechnology and pulmonary nanotoxicology. **Rev. Port. Pneumol.**, v.19, n.1, p.28–37, 2013.

FOX, M. **Optical Properties of Solids**. Oxford University Press, Nova York, 2001.

FUENTES, M. et al. Main binding sites involved in Fe (III) and Cu (II) complexation in humic-based structures. **Journal of Geochemical Exploration**, v.129, p.14–17, 2013.

GAFT, M., Reisfeld, R., Panczer, G., **Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials**, Springer, Germany (2005).

GHADERI, M. et al. Spark plasma sintering of transparent Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic using hydrothermal synthesized nanopowders. **Ceramics International**, v.42, p.14403–14410, 2016.

GOMES, M.A., Valerio, M.E.G., Macedo, Z.S., “Particle size control of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> prepared via a coconut water-assisted sol-gel method”, **Journal of Nanomaterials** (2011).

GOMES, M.A., Valerio, M.E.G.V., Rey, J.F.Q., Macedo, Z.S., “Comparative study of structural and optical properties of ZnO nanostructures prepared by three different aqueous solution methods”, **Materials Chemistry and Physics** 142, 325-332 (2013).

GROISS, S. et al. Structural characterization , antibacterial and catalytic effect of iron oxide nanoparticles synthesised using the leaf extract of *Cynometra ramiflora*. **Journal of Molecular Structure**, v.1128, p.572–578, 2017.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. **O processo sol-gel: uma visão físico-química**. Química Nova, v18, p.171-180, 1995.

HOU, X. et al. Effect of Nd concentration on structural and optical properties of Nd:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent ceramic. **Journal of Luminescence**, v.131, p.1953–1958, 2011.

HUANG, C., Bian, Z., em Rare Earth Coordination Chemistry – Fundamentals and Applications, ed. por Huang, C. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd., Singapore, 2010.

JACOBSON, L. G. et al. Electron energy-loss spectroscopy investigation of dopant homogeneity in Tb-doped Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles prepared by solution combustion synthesis. **Optical Materials**, v.34, p.671–674, 2012.

JAYARAMAIAH, J. R.; LAKSHMINARASAPPA, B. N.; NAGABHUSHANA, B. M. Luminescence studies of europium doped yttrium oxide nano phosphor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.173, p.234–238, 2012.

JAYASANKAR, K. et al. Evaluation of microstructural parameters of nanocrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by X-ray diffraction peak broadening analysis. **Materials Chemistry and Physics**, v.171, p.195–200, 2016.

JUNG, C.; JANG, J.; LEE, S. Synthesis of Nanocrystalline Yttria Powder Prepared by a Polymer Solution Route. **Met. Mater. Int.**, v. 7, n.3, p.451–455, 2011.

KANO, T. “Principal phosphor materials and their optical properties, part three”. In: YEN, W.M., SHIONOYA, S., YAMAMOTO, H., “**Phosphor Handbook**”, 2nd ed., Boca Raton, Taylor & Francis Group, 2007.

KHACHATOURIAN, A. M. et al. Microwave synthesis of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanophosphors: A study on the influence of dopant concentration and calcination temperature on structural and photoluminescence properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v.169, p.1–8, 2016.

KHRAISHEH, M. A. M. et al. Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite. **Water Research**, v.39, p.922–932, 2005.

KLINKAEWNARONG, J. et al. Synthesis and characterization of nanocrystalline HAp powders prepared by using aloe vera plant extracted solution. **Current Applied Physics**, v.10, p.521–525, 2010.

KODAIRA, A. et al. Biolabeling with nanoparticles based on  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Nd}^{3+}$  and luminescence detection in the near-infrared. **Journal of Luminescence**, v.131, p.727–731, 2011.

KUMAR, Y. et al. Effect of Eu ion incorporation on the emission behavior of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanophosphors: A detailed study of structural and optical properties. **Optical Materials**, v.60, p.159–168, 2016.

LI, J.; ZHANG, J. Z. Optical properties and applications of hybrid semiconductor nanomaterials. **Coordination Chemistry Reviews**, v.253, p.3015–3041, 2009.

LIN, C.; ZHANG, C.; LIN, J. Sol – gel derived  $\text{Y}_2\text{O}_3$  as an efficient bluish-white phosphor without metal activator ions. **Journal of Luminescence**, v.129, p.1469–1474, 2009.

LIU, H. et al. Journal of Colloid and Interface Science The effect of hydroxyl groups and surface area of hematite derived from annealing goethite for phosphate removal. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.398, p.88–94, 2013.

LIU, X.; YUAN, F.; WEI, Y. Applied Surface Science Grain size effect on the hardness of nanocrystal measured by the nanosize indenter. **Applied Surface Science**, v.279, p.159–166, 2013.

LOITONGBAM, R. S. et al. Blue and green emission from  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  co-doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 140, n. 3, p. 95–102, 2013.

LOJPUR, V.; AHRENKIEL, S. P.; DRAMI, M. D.  $\text{Yb}_3+$ ,  $\text{Er}^{3+}$  doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanoparticles of different shapes prepared by self-propagating room temperature reaction method. **Ceramics International**, v.40, p.16033–16039, 2014.

LOURO, H.; BORGES, T.; SILVA, M. J. Nanomateriais manufaturados: novos desafios para a saúde pública. **rev. port. saúde pública**, v.1, n.2, p.188–200, 2012.

LUCENA, P. R. DE et al. Photoluminescence in disordered materials. **Cerâmica**, v.50, p.138–144, 2004.

MACEDO, M.A., Sasaki, J.M., Patente N° INPI 0203876-5, 1998.

MANIKANTAN, J. et al. Wide band gap of Strontium doped Hafnium oxide nanoparticles for optoelectronic device applications – Synthesis and characterization.



**Materials Letters**, v.186, n. August 2016, p.42–44, 2017.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. **Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas**. Quim. Nova, v. 28, nº 1, p. 111-117, 2005.

MITIN, V., SEMENTSOV, D., VAGIDOV, N., 2010, “**Quantum Mechanics for Nanostructures**”, New York, Cambridge University Press.

MOELLER, T.; The Chemistry of the Lanthanides, Pergamon Press: New York, v. 26, 1975.

MUENCHAUSEN, R. E. Ã. et al. Effects of Tb doping on the photoluminescence of  $Y_2O_3:Tb$  nanophosphors. **Journal of Luminescence**, v.126, p.838–842, 2007.

NEGIN, C.; ALI, S.; XIE, Q. Application of nanotechnology for enhancing oil recovery e A review. **Petroleum**, v.2, p.324–333, 2016.

NIGAM, S. et al.  $Eu^{3+}$  ions imminence impact on its photoluminescence in  $Y_2O_3$  host. v.178, p.219–225, 2016.

NOEL, J. L. et al. Spectroscopic and fiber optic ethanol sensing properties Gd doped ZnO nanoparticles. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.132, p.634–638, 2014.

ORLOVSKII, Y. V et al. Fluctuation kinetics of fluorescence hopping quenching in the  $Nd^{3+}:Y_2O_3$  spherical nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v.139, p.91–97, 2013.

OSIPOV, V. V et al. Optical  $Nd^{3+}:Y_2O_3$  Ceramics of Nanopowders Compacted by Static Pressure Using the Ultrasonic Method. v.3, p.474–480, 2008.

OWENS, G. J. et al. Progress in Materials Science Sol–gel based materials for biomedical applications. v.77, p.1–79, 2016.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. Springer, 2° ed., Nova York, 2009.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. Second Edition. Marcel Dekker. New York, 2003.

RAY, S.; PATRA, A.; PRAMANIK, P. Photoluminescence properties of nanocrystalline  $Tb^{3+}$  doped  $Y_2O_3$  phosphor prepared through a novel synthetic route.

v. 30, p. 608–616, 2007.

REZENDE, M.V.S., MONTES, P.J.R., VALERIO, M.E.G., 2012, “X-ray excited optical luminescence of Ce-doped BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>”, *Journal of Luminescence*, v.132, p.1106-1111

ROCHA, J. C. et al. Substâncias Húmicas Aquáticas: fracionamento molecular e caracterização de rearranjos internos após complexação com íons metálicos. v.24, n.3, p.339–344, 2001.

ROCHA , J. C. & ROSA, A. H. “Substâncias Húmicas Aquáticas: Interações Com Espécies Metálicas”. Editora: UNESP, 2003.

RODRIGUES, A. D. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho , Raman e de fotoluminescência : potencialidades e complementaridades. v.4, p.4309, 2012.

ROSA, A. H. et al. Estudo da labilidade de Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II) em substâncias húmicas aquáticas utilizando-se membranas celulósicas organomodificadas. v. 30, n. 1, p. 59–65, 2007.

SANTOS, J. M. et al. Perspetivas de nanodiagnóstico utilização de nanomateriais em  
Prospectives for the use of nanomaterials in nanodiagnostic. **Acta Farmacêutica Portuguesa**, v. 3, p. 3–12, 2014.

SCHOLL, J. A.; KOH, A. L.; DIONNE, J. A. Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles. v. 483, p. 1–8, 2012.

SCHULZ, P. A. Nanomateriais e a interface entre nanotecnologia e ambiente  
Nanomaterials and the interface between nanotechnology and environment  
Introdução. **Vigilância Sanitária em Debate**, v. 4, p. 53–58, 2013.

SEBASTIAN, V.; GIMENEZ, M. Teaching Nanoscience and thinking nano at the macroscale: Nanocapsules of wisdom. v. 228, n. June, p. 489–495, 2016.

SHARE, K. et al. Surface engineering of nanomaterials for improved energy storage – A review. **Chemical Engineering Science**, v. 154, p. 3–19, 2016.

SHEN, L.; LIU, J. New development in carbon quantum dots technical applications. **Talanta**, v. 157, p. 245–256, 2016.

SHIVARAMU, N. J. et al. Thermoluminescence of sol – gel derived Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Nd<sup>3+</sup>

nanophosphor exposed to 100 MeV  $\text{Si}^{8+}$  ions and gamma rays. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 637, p. 564–573, 2015.

SILVA, R. S.; MACEDO, Z. S. “ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based pigments synthesized by a new proteic sol–gel method”. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.103, p.587–590, 2011.

SIMMONS, J. H.; POTTER, K. S. **Optical Materials**. Academic Press. San Diego, USA, 2000.

SOARES, V.K.S., Gomes, M. de A., Silva, R.S., Macedo, Z.S., Hayasi, C.H., “Produção de nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utilizando água de coco maduro (coco seco)”, *Cerâmica* 59, 160-164 (2013).

SOBRAL, G. A. et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* Tailoring red-green-blue emission from  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanocrystals produced via PVA-assisted sol-gel route. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 98, p.81–90, 2016.

SOLÉ, J. G.; BAUSÁ L. E.; e Jaque, D. **An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids**, John Wiley & Sons Ltd, Madrid, 2005.

SRINIVASAN, R.; YOGAMALAR, R.; BOSE, A. C. Structural and optical studies of yttrium oxide nanoparticles synthesized by co-precipitation method. v. 45, p. 1165–1170, 2010.

SUN, Q. et al. The preparation and study of fluorescence properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  doped with silver nanoparticles. **Ceramics International**, v. 41, p. 12644–12650, 2015.

SZPIKOWSKA-SROKA, B. et al. Technological aspects for  $\text{Tb}^{3+}$ -doped luminescent sol – gel nanomaterials. **Ceramics International**, v. 41, n. 9, p. 11670–11679, 2015.

TAMAMURA, S. et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* Molecular-size-distribution-dependent aggregation of humic substances by Na (I), Ag (I), Ca (II), and Eu (III). **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 434, p. 9–15, 2013.

TILLEY, R. J. D. **Colour and the Optical Properties of Materials**. Second Edition. John Wiley & Sons, Ltd, 2011.

- WANG, L.; CHEN, C. Pathophysiologic mechanisms of biomedical nanomaterials. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 299, p. 30–40, 2016.
- WANG, L.; XU, X.; YUAN, X. Preparation and photoluminescent properties of doped nanoparticles of ZnS by solid-state reaction. **Journal of Luminescence**, v. 130, p. 137–140, 2010.
- WANG, N.; ZHANG, X.; BAI, Z. Synthesis of neodymium doped yttria nanopowders by microwave-assisted glycine combustion method and the powder characteristics. **Ceramics International**, v. 40, p. 4903–4908, 2014.
- ZARBIN, A. J. G. QUÍMICA DE (NANO)MATERIAIS Aldo J. G . Zarbin. **Quim. Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.
- ZHANG, X. et al. Fabrication of well-dispersed Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-powders by poly (acrylic acid) low-temperature combustion. **Advanced Powder Technology**, v. 27, n. 2, p. 295–298, 2016.
- ZHANG, X.; GUI, W.; ZENG, Q. First-principles study of structural , mechanical , and thermodynamic properties of cubic Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under high pressure. **Ceramics International**, v. 43, n. October 2016, p. 3346–3355, 2017.
- ZHENG, C. et al. Femtosecond-pulse laser-ablation-induced synthesis and improved emission properties of ultra fine Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Er<sup>3+</sup> , Yb<sup>3+</sup> nanoparticles with reduced nonradiative relaxation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 648, p. 838–844, 2015.
- ZHENG, J. et al. Different sized luminescent gold nanoparticles. **Nanoscale**, v. 4, p. 4073–4083, 2012.
- ZIECHMANN, M. HÜBNER, K. E. N. JONASSEN, W. “Humic Substances and Humification”. Humic Substances, p.9-20, 2000.

